B.C.U. III 467560

NICOLAE POPA • VASILICA CHIVU

CHIMIE GENERALĂ

LUCRĂRI PRACTICE PENTRU STUDENȚII ANULUI I AI FACULTĂȚII DE FIZICĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1997

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București
Cota III 467560
Inventar C. 1881/97

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

NICOLAE POPA VASILICA CHIVU

CHIMIE GENERALĂ

LUCRĂRI PRACTICE PENTRU STUDENȚII ANULUI I AI FACULTĂȚII DE FIZICĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
1997

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ
BUCUREŞTI
COTA III 467560
3741/97

Referenţi ştiinţifici : Prof. dr. **Adriana ANTONIU**
Conf. dr. **I. ROŞU**

B.C.U. Bucureşti
C 01881 97

© Editura Universităţii din Bucureşti
Şos. Panduri, 90-92, Bucureşti - 76235; Telefon 410.23.84

ISBN 973-575-120-8

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

CUPRINS

Norme de protecţia muncii 1
1. Tehnici de lucru 7
1.1. Ustensile de laborator 7
1.2. Operaţiile principale necesare efectuării lucrărilor de laborator 1o
1.2.1. Cântărirea 1o
1.2.2. Incălzirea şi răcirea 1o
1.2.3. Separarea amestecurilor eterogene 13
1.2.4. Cristalizarea 14
1.2.5. Uscarea 15
2. Purificarea substanţelor 16
2.1. Purificarea sulfatului de cupru(II) dintr-un amestec de sulfat de cupru(II) şi sulfat de fier(II) 16
2.2. Utilizarea schimbătorilor de ioni la purificarea substanţelor 19
2.2.1. Indepărtarea ionilor de clor dintr-o soluţie 2o
2.2.2. Indepărtarea ionilor de Fe(III) din acidul clorhidric tehnic 21
3. Determinarea purităţii şi a unor constante caracteristice substanţelor pure 24
3.1. Determinarea punctului de topire 24
3.2. Determinarea punctului de fierbere 25
3.3. Determinarea purităţii unei substanţe după volumul de gaz format 26
3.3.1. Determinarea purităţii zincului 26

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.4. Refracţie specifică şi refracţie moleculară. Determinarea indicelui de refracţie al unui corp solid şi a refracţiei specifice grupărilor funcţionale . . 27
3.4.1. Determinarea indicelui de refracţie 31
3.4.2. Determinarea durităţii 32
3.5. Determinarea electrochimică a gradului de ionizare şi a constantei de ionizare a acidului acetic 34
3.5.1. Conductibilitatea electrolitică 36
3.5.2. Conductibilitatea electrică specifică a electroliţilor 38
3.5.3. Conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită . . . 40
3.5.4. Determinarea constantei celulei 42
3.6. Exponentul de activitate - pH-ul 44
3.6.1. Metode pentru determinarea pH-ului 48
4. Echivalentul chimic 53
4.1. Determinarea echivalentului magneziului 54
4.2. Determinarea echivalentului acidului sulfuric 55
4.3. Determinarea echivalentului acidului oxalic 55
5. Termochimie. Efecte termice 57
5.1. Constanta calorimetrului 60
5.2. Determinarea căldurii de dizolvare şi hidratare 61
5.3. Determinarea căldurii de neutralizare 63
6. Cinetica chimică 64
6.1. Reacţii de ordinul I 66
6.2. Reacţii de ordinul II 68
6.3. Molecularitate şi ordin de reacţie 68
7. Soluţii 72
7.1. Prepararea soluţiilor 72
7.2. Determinarea concentraţiei (titrului) unor soluţii de acizi şi baze 76

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

8. Polarizaţia (polarizarea) ionilor 79
8.1. Acţiunea cationilor asupra aceluiaşi anion uşor deformabil 81
8.2. Acţiunea unor cationi cu efecte polarizante puternic asupra unor anioni cu deformabilitate dificilă 82
9. Reacţii cu modificarea stării de oxidare a elementelor . . 84
9.1. Reacţii iniţiate de agenţi reducători 86
9.2. Reacţii iniţiate de agenţi oxidanţi 93
9.3. Oxidări anodice 98
9.4. Procese de oxido-reducere iniţiate în câmp ultrasonic 1oo
9.4.1. Ultrasonoliza soluţiei de iodură de potasiu 1% . . 1o2
9.5. Titrare redox 1o9
9.5.1. Stabilirea titrului soluţiei o,1 n de permanganat de potasiu 11o
9.5.2. Determinarea fierului din sărurile de fier(II) . . 112
1o. Determinarea ultrasonică a concentraţiilor soluţiilor . . 115
11. Amalgame 119
12. Combinaţii complexe 122
13. Obţinerea unor compuşi de cupru(I) 129

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

INTRODUCERE

Necesitatea continuă a modernizării lucrărilor practice aferente cursului de Chimie Generală predat studenţilor Facultăţii de Fizică, a determinat reorganizarea materialelor existente, prin introducerea unor noi tehnici de lucru.

S-a contat ca la baza experienţelor să se introducă, de câte ori este nevoie, consideraţiile şi explicaţiile teoretice. In felul acesta o experienţă capătă rolul de verificare şi consolidare a unor cunoştinţe despre proprietăţile şi legile care stau la baza evoluţiei unui proces chimic.

Condusă în acest fel, o practică de laborator devine un "curs experimental", dând posibilitatea experimentatorului să-şi însuşească legile şi proprietăţile materiei în acelaşi timp cu verificarea lor nemijlocită.

Experienţele executate în acest cadru trezesc la studenţi un interes deosebit pentru studiul materiei, pentru că în primul rând înţeleg ce execută şi în al doilea rând verifică singuri ceea ce cunosc.

Autorii presupun că în materialul prezentat pot să existe şi lipsuri; ei vor fi recunoscători pentru toate indicaţiile şi observaţiile care vor contribui la îmbunătăţirea materialului.

Autorii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

NORME DE PROTECTIA MUNCII

Prezentarea normelor de protecţia muncii face parte integrantă din procesul de muncă şi are ca scop asigurarea celor mai bune condiţii de muncă, prevenirea accidentelor de muncă şi îmbolnăvirilor profesionale.

Nerespectarea normelor de protecţia muncii se pedepseşte conform legislaţiei actuale.

Activitatea într-un laborator de chimie aduce pe experimentator în faţa unor pericole. Astfel, alături de pericolul unor accidente de natură mecanică sau electrică, în laboratorul de chimie există pericolul de arsuri termice şi chimice, intoxicaţii cronice şi acute precum şi pericolul de incendii şi explozii.

Trebuie arătat că cea mai mare parte a accidentelor se datoreşte unei cunoaşteri insuficiente a normelor de protecţia muncii sau a aplicării incorecte sau incomplete a acestora.

La scară de laborator, dintre accidentele mecanice cele mai frecvente sunt tăieturile cu sticlă ca urmare a manipulărilor necorespunzătoare a aparaturii din sticlă (strângerea prea puternică în cleme, montarea neatentă a tuburilor de sticlă). In cazul acestor accidente se vor lua măsuri de eliminare a cioburilor sau murdăriilor din rană, de spălare şi pansare cu un pansament cu dezinfectant. In cazul unor hemoragii arteriale se comprimă artera cu un garou, deasupra locului hemoragiei, urmând ca accidentatul să fie văzut de medic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In laboratoarele în care se lucrează cu aparate electrice se va evita atingerea firelor electrice neizolate şi manipularea aparatelor electrice cu mâinile ude. Conductorii aflaţi sub tensiune nu vor fi atinşi niciodată simultan.

In cazul electrocutărilor, primul ajutor are în vedere întreruperea contactului victimei cu sursa de curent, urmată imediat de executarea respiraţiei artificiale prelungite, timp în care este anunţată intervenţia urgentă a medicului.

Având în vedere volatilitatea ridicată a unor compuşi organici precum şi faptul că în laborator se lucrează în mod obişnuit cu flacăra deschisă a becului de gaz, apare pericolul de aprindere.

Pentru preîntâmpinarea incendiilor se va acorda o atenţie deosebită manipulării solvenţilor şi compuşilor inflamabili.

Lichidele inflamabile şi volatile (sulfură de carbon, eter, benzen etc.) vor fi manipulate cu atenţie deosebită, pe masa de lucru ţinându-se cantităţi mici, iar vasele în care se păstrează nu se vor umple decât maximum 90% din volumul lor.

Nu se vor ţine şi nu se vor turna în apropierea focului iar operaţia de transvazare se va face deasupra unei tăvi cu marginile ridicate pentru a se evita împrăştierea accidentală în timpul manipulării. Nu se vor vărsa în chiuvete şi se vor încălzi numai pe baie de aburi folosindu-se un condensator cu reflux. Este cu desăvârşire interzisă încălzirea la foc direct, în vase deschise. Pentru împiedicarea autosprinderilor oxidative la rece prin suprafaţa mare de contact, nu se vor lăsa în timpul nopţii şi nu se vor arunca în coşuri pentru hârtii, materialele de şters îmbibate cu substanţe organice; acestea trebuie păstrate în cutii ermetic închise, păstrate în afara laboratorului.

Dacă din întâmplare se varsă o cantitate oarecare de lichid

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

uşor inflamabil, se procedează în felul următor:

- se sting imediat toate lămpile şi se întrerupe încălzitul electric;

- se închid uşile şi se deschid ferestrele;

- lichidul vărsat se va şterge cu o cârpă din care se stoarce lichidul într-un balon cu dop;

- se va întrerupe aerisirea numai după constatarea dispariţiei complete a vaporilor lichidului vărsat.

Sodiul metalic se va păstra sub petrol iar fosforul alb sub apă. Se va acorda atenţie faţă de resturile rezultate în cursul experienţelor. Toate aceste resturi, care pot produce aprinderi, trebuie dezactivate înainte de aruncare sau recuperare.

Toate lucrările de laborator se vor executa cu mare atenţie. Necunoaşterea suficientă a aparaturii şi acţiunii substanţelor cu care se lucrează, precum şi a celor care rezultă din reacţii (substanţe toxice, explozive) pot fi cauze de accidente.

La cea mai mică îndoială asupra acţiunii nocive sau a posibilităţii de apariţie a unui pericol, în una din fazele experienţei, studenţii au datoria de a se documenta sau a cere un instructaj suplimentar.

Experienţele chimice trebuiesc executate cu cantităţile şi concentraţiile substanţelor, cu vasele, cu aparatele şi în general cu respectarea condiţiilor indicate în referatele lucrărilor şi în lucrările de specialitate. Orice abatere de la condiţiile indicate în referat putând deveni o cauză de accidente.

Lucrările vor fi executate numai în vase perfect curate, care se vor spăla imediat după finalizarea lucrărilor.

Lucrările cu mercur şi amalgame se vor executa deasupra unui vas special, evitându-se răspândirea mercurului şi amalgamelor. Mercurul răspândit accidental trebuie adunat cu cea mai mare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

grijă cu o lopăţică de cupru, apoi se va acoperi perimetrul cu floare de sulf.

La terminarea experienţei trebuie să se verifice robinetele de gaz şi apă, instalaţia electrică cât şi starea instalaţiei cu care s-a lucrat.

Operaţiile fizice cât şi cele chimice trebuiesc executate în vase adecvate, respectiv destinate scopului acestei operaţii. Astfel, de exemplu, operaţiile de diluare, de dizolvare etc. (care pot fi însoţite de importante efecte chimice), nu se execută în cilindru gradat ci în pahare conice, Erlenmeyer, sau pahare Berzelius.

De asemenea, trebuie avut în vedere ca la prepararea soluţiilor de acid sulfuric, <u>să nu se adauge apă peste acidul sulfuric ci numai invers</u>.

La primirea şi folosirea substanţelor pentru experienţe, etichetele trebuiesc citite cu multă atenţie.

Pentru a mirosi o substanţă, gazul sau vaporii trebuiesc îndreptaţi spre manipulant prin mişcarea mâinii, cu foarte mare precauţie, neaplecând capul asupra vasului şi fără a inspira adânc aerul în plămâni.

Nu se va gusta nici un fel de substanţă din laborator şi nu se vor folosi vasele de laborator pentru mâncare sau băut.

<u>Măsuri de prim ajutor</u>

In laboratoare se întâmplă ca să aibă loc ingerări de toxice ca urmare a nerespectării normelor elementare de igienă şi protecţia muncii (servitul mesei în laborator). In asemenea cazuri trebuie acordat un prim ajutor, diferenţiat după natura toxicului.

- <u>Acizii: azotic, acetic, clorhidric, sulfuric, fosforic, boric</u>: se spală gura cu o soluţie de bicarbonat de sodiu 5%. Se bea apoi lapte cu o suspensie de oxid de magneziu în apă (două

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

linguriţe la un pahar cu apă, bine amestecate). Accidentatul trebuie să stea în repaus, la căldură.

- Acid oxalic: se bea apă de var sau clorură de calciu, iar în lipsă, se poate bea o suspensie de cretă sau carbonat de magneziu în apă (1o g la 25o ml apă). Se provoacă vărsături. Se fac frictiuni energice pe corp.

- Clorat de potasiu: spălături stomacale cu bicarbonat de sodiu (15-2o g).

- Săruri de cupru: spălături stomacale cu ferocianură de potasiu 1%. Se dă albuş de ou sau lapte şi cantităţi mari de lichide. Se provoacă vărsături.

- Fosfor: în cazul ingerării de fosfor alb se dă intoxicatului un pahar cu soluţie 2% sulfat de cupru în apă şi se provoacă vărsături. Este interzisă administrarea de lapte şi grăsimi. In cazul intoxicaţiei cu fosfor roşu se provoacă vărsături şi se administrează apoi albuşuri de ou.

- Iod: spălături stomacale sau vărsături repetate. Se dă accidentatului să bea o soluţie de amidon (5o g amidon în 15o ml apă), câte o lingură la 5 minute. In lipsă, se dă hiposulfit de sodiu (6 g la 6o ml apă caldă) sau lapte şi apă cu albuş de ou.

- Mercur: şi săruri solubile de mercur: se provoacă vărsături sau se fac spălături stomacale. Se dă un albuş de ou în apă. Se administrează 1oo g soluţie 1o% metilensulfoxilat şi sirop de fructe.

Arsurile provocate de agenţi chimici caustici

Este vorba de arsurile produse de baze şi acizi tari concentraţi, cu efect caustic. Măsurile de prim ajutor în aceste situaţii sunt:

- suprimarea imediată a contactului victimei cu agentul caustic prin spălare cu apă din abundenţă;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- spălarea se continuă cel puţin 15 minute, iar în cazul acidului fluorhidric, cel puţin 3o minute;

- se execută pentru siguranţă neutralizarea eventualelor resturi de agenţi caustici, după cum urmează: pentru acizii concentraţi se foloseşte o soluţie de bicarbonat de sodiu 2% (3-4 linguri la un litru de apă) sau cu apă de calciu, spălări repetate. In acelaşi scop se pot utiliza soluţii de enolamină 5% pentru piele şi 2% pentru ochi. In cazul acidului azotic neutralizarea se va prelungi prin aplicarea unei paste pe bază de magnezie calcinată. In cazul acidului clorhidric, în regiunea arsă se fac injecţii cu gluconat de calciu. In arsurile de baze caustice (sodă caustică, potasă caustică, amoniac) se spală locul ars cu o soluţie 1% de acid acetic în apă şi apoi cu apă boricată.

In cazul în care agentul caustic a pătruns în ochi se spală locul ţinând pleoapele îndepărtate, fie turnând apă dintr-un pahar fie cu jet de foarte mică presiune de la robinet. După spălarea cu apă se mai face o spălare cu soluţie de bicarbonat 2% (pentru acizi) respectiv acid boric (pentru baze).

In caz de electrocutare, accidentatul se va scoate de sub tensiune prin întreruperea curentului electric, dacă este posibil sau trăgându-l de haine. După scoaterea de sub tensiune, accidentatul se aşează în poziţie culcat pe spate şi dacă este conştient i se dă să bea un pahar cu apă alcalinizată cu bicarbonat de sodiu. Dacă şi-a pierdut cunoştinţa dar respiraţia nu este oprită şi inima mai bate, i se împinge maxilarul inferior înainte pentru a se evita înghiţirea limbii. In cazul cel mai grav, când respiraţia este oprită şi inima nu mai funcţionează, se trece imediat la reanimare prin respiraţie artificială şi masaj cardiac, timp în care se anunţă medicul.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. TEHNICI DE LUCRU

1.1. Ustensile de laborator

Pentru efectuarea lucrărilor de laborator sunt necesare, în afară de o serie de substanţe, diferite ustensile de laborator. Ustensilele sunt confecţionate din materiale rezistente la acţiunea agenţilor chimici şi la variaţii de temperatură.

Materialul cel mai larg utilizat pentru fabricarea vaselor şi aparatelor de laborator, este sticla. Avantajul sticlei, faţă de alte materiale, este legat de faptul că permite urmărirea vizuală a reacţiilor prezentând totodată rezistenţă la majoritatea reactivilor utilizaţi în mod curent.

Sticla se obţine din silice, acid boric, borax, alumină, caolin, feldspat, carbonat de sodiu, carbonat de litiu, carbonat de potasiu, sulfat de sodiu, sulfat de bariu, dolomit, magnezit, oxid de zinc etc., care topite la temperaturi înalte, împreună cu alte substanţe auxiliare şi apoi prin solidificare, trec într-un amestec complex de silicaţi. Calităţile sticlei variază foarte mult cu compoziţia.

In tabelul 1 sunt date compoziţiile unor sticle de laborator mai cunoscute.

Cele mai cunoscute ca rezistente din punct de vedere chimic (în special la acizi) şi termic sunt sticlele borosilicate (Pyrom, Turdaterm, Jena, Pyrex, Duran). Deosebit de rezistentă la acizi şi la şocuri termice este sticla de cuarţ.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tabelul 1. Compoziţia (oxidică) a unor sticle de laborator

Compoziţia sticlei (%)	SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	ZnO	Na_2O	K_2O	Fe_2O_3	BaO
Pyrom	80	12,9	2	-	-	-	4	1,4	0,05	-
Turdaterm	75,5	7,2	5	1,5	-	-	6,5	-	0,05	4,2
Mediaş	60	2	5	4,9	3,1	-	17	-	0,05	-
Jena	76	16	1,7	0,2	-	-	5,4	0,6	-	-
Pyrex	81	12	2	0,5	-	-	4,5	-	-	-
Turingia	66	-	7,5	8	4,5	-	11	3	-	-
Duran	80	12	2,3	0,3	-	-	4,4	-	-	-
Pentru termometre	67,5	2	2,5	7	-	7,1	14	-	-	-

Aparatele folosite în laborator sunt confecţionate din diferite tipuri de sticlă în funcţie de întrebuinţări. Cele mai simple şi mai utilizate sunt:

- paharele cilindrice (Berzelius) şi conice (Erlenmeyer) folosite într-o serie de operaţii de dizolvare, amestecare, decantare cât şi într-o serie de sinteze simple;

- pâlnii de sticlă folosite ca suport pentru masa filtrantă (hârtie de filtru) în operaţia de filtrare. Unghiul conului pâlniei este necesar să fie de 60^o iar tubul de scurgere al pâlniei (tăiat oblic) trebuie să aibă o lungime mai mare decât înălţimea conului pâlniei;

- baloane de sticlă (cu fund plat, cu fund rotund, Würtz, Kjeldhal, cotate) folosite pentru distilări, sinteze, analize, prepararea soluţiilor etc.);

- stropitorul (piseta) este un balon de sticlă cu fund plat, închis cu un dop de cauciuc prin care trec două tuburi de sticlă. Prin tubul care nu intră în lichid (apă distilată) se suflă aer,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar prin cel care intră în lichid (apa distilată), aceasta este trimisă sub acţiunea presiunii create la suprafaţă, în exterior. Este folosit, în special, pentru spălarea precipitatelor, a pereţilor vaselor, pentru aducerea substanţelor de pe sticluţe de ceas în balonul cotat etc.;

- exicatorul este un vas cu pereţi de sticlă groşi, prevăzut în interior cu o placă de porţelan. Se închide cu un capac de sticlă plată, cu marginile şlefuite. In interiorul exicatorului se introduc diverse substanţe avide de apă (clorură de calciu anhidră, acid sulfuric concentrat, silicagel, pentaoxid de difosfor etc.). Pentru ca exicatorul să fie închis ermetic, marginea capacului se unge cu o unsoare specială. Este folosit pentru păstrarea substanţelor în absenţa umidităţii atmosferice;

- biuretele sunt ustensile de laborator folosite pentru măsurarea foarte exactă a volumelor de lichide. Ele sunt confecţionate din tuburi de sticlă gradate în mililitri şi zecimi de mililitru. La partea inferioară au un dispozitiv pentru reglarea curgerii, fie robinet, fie tub de cauciuc opturat de o clemă Mohr şi un tub de sticlă cu un vârf efilat.

Pentru întrebuinţare biureta se fixează vertical în stativ, se umple cu soluţia respectivă peste diviziunea zero şi cu ajutorul robinetului sau clemei se aduce partea inferioară a meniscului (dacă soluţia este incoloră) sau partea lui superioară (dacă soluţia este colorată) tangentă la planul orizontal al diviziunii zero. Pentru o citire corectă, ochiul observatorului trebuie să fie la acelaşi nivel cu meniscul lichidului.

Unele biurete au în partea opusă gradaţiilor o dungă albastră pe un fond opalescent. Din cauza reflexiei, meniscul apare gâtuit într-un punct la suprafaţa lichidului, faţă de care se repereză diviziunea. Acestea se numesc biurete Schellbach.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru soluţiile acide se întrebuinţează biurete cu robinet, iar pentru soluţiile alcaline, cele cu clemă.

1.2. Operaţiile principale necesare efectuării lucrărilor de laborator

1.2.1. Cântărirea

Pentru determinarea masei, în laborator se folosesc balanţe tehnico-chimice (cu precizie de o,ol g) şi balanţe analitice (cu precizie de o,oool g). In operaţia de cântărire se respectă următoarele:

- balanţa se menţine în perfectă curăţenie;

- înainte de a începe şi după ce se face orice cântărire, se controlează punctul zero al balanţei;

- în cazul cântăririlor la balanţă analitică, nu se lucrează decât prin uşile laterale ale balanţei şi nu se schimbă masele marcate decât cu balanţa complet oprită;

- cântăririle succesive ale aceluiaşi obiect se fac la aceeaşi temperatură, motiv pentru care creuzetele calcinate, după ce s-au răcit puţin în aer, se introduc în exicator şi se lasă să se răcească până la temperatura ambiantă a balanţei;

- pe talerul balanţei, masele marcate se aşează succesiv, în ordine descrescândă. Acestea se manipulează numai cu pensete. Când se recântăreşte un obiect, se foloseşte aceeaşi balanţă şi aceeaşi cutie de greutăţi.

1.2.2. Incălzirea şi răcirea

Intr-o serie de reacţii chimice au loc importante fenomene de transfer termic ce constau fie în preluarea căldurii degajate în timpul reacţiei (operaţia de răcire) fie în cedarea de căldură altora (operaţia de încălzire).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.2.2.1. Incălzirea

Cea mai utilizată sursă de încălzire la scară de laborator are la bază căldura ce se degajă la arderea gazelor combustibile (în particular a metanului), cu ajutorul "becurilor" de gaz. Cele mai cunoscute tipuri de becuri de gaz sunt becul Bunsen, becul Teclu, becul Mecker, precum şi diferite variante ale acestora. Indiferent de tipul de bec, principiul de funcţionare este acelaşi. Gazul combustibil care iese cu viteză mare printr-o duză determină creşterea presiunii dinamice şi respectiv o scădere a presiunii statice, antrenându-se aerul din exterior prin orificiile destinate acestui efect. Debitul aerului poate fi reglat cu ajutorul unui cilindru perforat în cazul becului Bunsen sau printr-un disc rotativ în cazul becului Teclu. Temperatura cea mai mare se obţine deasupra vârfului conului interior. Această temperatură (care poate ajunge până la circa 1500°C) depinde evident de debitul de gaz şi de aer care formează amestecul combustibil.

Incălzirea,cu ajutorul becurilor de gaz, a vaselor de laborator confecţionate din sticlă, se face prin intermediul unei site metalice cu rondea de azbest (încălzire pe baie de aer).

O altă sursă de încălzire răspândită în laboratoare sunt băile de încălzire cu lichide. Aceste băi de încălzire, de diferite forme şi dimensiuni, cu încălzire electrică sau cu flacără, folosesc ca agent termic uzual, apa. Apa folosită în acest caz, ca agent termic, prezintă o serie de calităţi cum ar fi: căldură specifică mare, vâscozitate mică, nu este corozivă şi nici toxică. Dezavantajul acestui agent termic îl constituie punctul de fierbere scăzut. Pentru încălzirea la temperaturi mai mari de 100°C se folosesc soluţii saturate de azotat de sodiu (până la 120°C), clorură de calciu (până la 180°C sau alţi compuşi cu punct de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fierbere mai ridicat (uleiuri vegetale, de siliconi, glicerină etc.).

Pe scară largă se utilizează şi încălzirea cu "radiaţii calde" (radiaţii din domeniul infraroşu). Se utilizează în acest sens becuri cu incandescenţă "radiante IR ceramic" sau rezistenţe electrice montate în blocuri ceramice.

O altă sursă de încălzire importantă o prezintă băile de încălzire cu solide (nisip, grafit, granule de aluminiu). Se construiesc în diferite forme, cu încălzire electrică sau cu flacără directă.

Incălzirea unor spaţii închise se face cu ajutorul etuvelor şi respectiv cuptoarelor electrice sau cu flacără.

1.2.2.2. Răcirea

In afara operaţiei de răcire a vaselor de laborator în băi cu apă rece, această operaţie se aplică şi în scopul condensării vaporilor diferitelor substanţe. In laborator această operaţie se realizează cu ajutorul refrigerentelor de reflux, confecţionate din sticlă. Formate din două spaţii concentrice în care se asigură transferul de căldură de la spaţiul interior destinat condensării vaporilor, la cel exterior, prin care circulă apa de răcire, refrigerentele de reflux se ataşează prin şlifuri sau prin intermediul unui dop la balonul în care se formează vapori.

Interiorul refrigerentului de reflux poate fi delimitat de un tub de sticlă drept sau de diferite alte forme, care să asigure un transfer termic cât mai eficace.

La capătul superior al acestor refrigerente se poate monta, în cazul în care este necesar, un tub de sticlă cu agent de uscare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Refrigerentul cu spaţiul interior de condensare delimitat de un tub de sticlă drept, poate fi folosit în poziţie înclinată drept refrigerent de distilare (refrigerent Liebig).

In cazul folosirii acestui tip de refrigerent de distilare, la unul din capete se ataşează balonul în care se introduce substanţa ce urmează să fie distilată, iar la celălalt capăt, vasul în care se adună distilatul.

1.2.3. Separarea amestecurilor eterogene

Separarea amestecurilor eterogene se face prin trei tehnici fundamentale: decantarea, centrifugarea şi filtrarea.

1.2.3.1. Decantarea

Decantarea este operaţia de îndepărtare a fazei lichide (decantat) separa de faza solidă, în urma fenomenului de sedimentare. Prin sedimentare se înţelege fenomenul de separare a componenţilor unui amestec eterogen lichid-lichid, în funcţie de densităţile acestora, sub acţiunea forţei gravitaţionale.

1.2.3.2. Centrifugarea

Este operaţie de separare a unui amestec eterogen, în funcţie de densităţile componenţilor, în câmp centrifugal. Această operaţie se realizează cu centrifuge de diferite tipuri şi turaţii.

1.2.3.3. Filtrarea

Este operaţia de separare a fazei solide de cea lichidă (filtrat) în urma trecerii suspensiei printr-un material filtrant. Procesul de filtrare, simplu în aparenţă, este în realitate un proces complex datorită modificării permanente a condiţiilor de lucru (creşterea continuă a stratului fazei solide în timpul filtrării, cu modificarea corespunzătoare a calităţii materialului filtrant ca urmare a modificării porozităţii acestuia.

Cea mai simplă operaţie de filtrare se realizează la pre-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

siunea obişnuită. In acest caz separarea fazelor are loc pe baza presiunii hidrostatice a stratului de suspensie. Operaţia se realizează folosind ca material filtrant hârtie de filtru fixată pe pereţii conici ai pâlniei de filtrare, pe care se repartizează presiunea straturilor suspensiei supuse operaţiei de filtrare.

Filtrul se execută prin decuparea din hârtie de filtru a unei suprafeţe sub formă de pătrat. Această suprafaţă se împăturește în patru, se taie după un arc de cerc şi se desface sub formă de con, după care se introduce în pâlnia de filtrare.

Pentru a se mări viteza de filtrare, s-a recurs la o tehnică de scădere a presiunii sub stratul filtrant (filtrare la "vid") când presiunea de la suprafaţa suspensiei rămâne mai mare decât cea de sub stratul filtrant (filtrare la presiune). Această operaţie de filtrare se execută cu o pâlnie de filtrare specială (cele mai cunoscute sunt pâlniile Büchner şi pâlniile Hirsch) şi un vas pentru colectarea filtratului (vas de trompă), care îndeplineşte în acelaşi timp şi rolul de vas în care se reduce presiunea cu ajutorul unei trompe de apă.

1.2.4. Cristalizarea

Fenomenul de formare a fazei solide în urma aranjării într-o reţea spaţială a particulelor (ionilor şi moleculelor) uneisubstanţe, se numeşte cristalizare. Cristalizarea şi recristalizarea sunt folosite pe scară largă în scopul purificării substanţelor. Geometria bine definită a reţelelor spaţiale, nu permite integrarea în reţea a impurităţilor, fapt care face posibilă obţinerea substanţei la un grad mai înalt de puritate. Fenomenul de cristalizare se realizează în două etape. In prima etapă are loc formarea germenilor de cristalizare, iar în cea de a doua etape , creşterea acestora. Centrii de cristalizare pot

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

apare spontan în soluţii suprasaturate prin asocierea ionilor sau moleculelor (nucleogeneză omogenă) sau prin contactul lichid-perete, lichid-particule străine (nucleogeneză heterogenă).

Centrii de cristalizare se pot şi induce prin introducerea în soluţiile suprasaturate a cristalelor substanţei existente în soluţie (metoda însămânţării). Cristalizarea poate avea loc, în acest caz, la suprasaturări mai mici.

Centrii de cristalizare pot apare prin frecarea cu bagheta a pereţilor vaselor (de sticlă) în care se află soluţia suprasaturată (când are loc o nucleogeneză heterogenă de tip lichid-particule străine) cât şi prin formarea unui câmp electric sau ultrasonic în aceste soluţii suprasaturate.

1.2.5. Uscarea

Uscarea este operaţia ce are drept scop îndepărtarea "umidităţii" (apa sau oricare alt lichid volatil) dintro-substanţă.

Această operaţie se realizează prin procedeul simplu de uscare a substanţelor solide în aer sau prin folosirea exicatoarelor simple şi la presiune scăzută, etuvelor, cuptoarelor.

Procesului de uscare îi sunt supuse nu numai substanţele solide ci şi substanţele gazoase şi lichide.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. PURIFICAREA SUBSTANȚELOR

Pentru a putea fi cercetate, substanțele trebuie întâi separate sau izolate din amestecurile găsite în natură sau obținute artificial. Ele trebuie apoi purificate, pentru îndepărtarea cantităților mici de substanțe străine, așa numitele impurități, pe care le mai conțin.

Noțiunea de puritate a unei substanțe este relativă, ea depinde de mijloacele și metodele puse în joc pentru determinarea impurităților și pentru îndepărtarea lor.

Principalele metode pentru purificarea substanțelor pot fi atât fizice cât și chimice. Printre metodele fizice, cel mai des folosite sunt: cristalizarea, distilarea și cromatografia. Alte metode, întrebuințate mai rar, sunt centrifugarea (la suspensii sau substanțe cu molecule foarte mari), separarea magnetică (aplicată atunci când una din componentele amestecului este feromagnetică), difuziunea prin pereți poroși (în cazul unui amestec de substanțe posedând viteze de difuziune diferite), electroforeza (adică deplasarea într-un câmp electric a unei substanțe dizolvate, posedând sarcini electrice pozitive sau negative) cât și purificarea prin schimb ionic.

2.1. Purificarea sulfatului de cupru(II) dintr-un amestec de sulfat de cupru(II) și sulfat de fier(II)

Sărurile de cupru(II) și de fier(II) cristalizează izomorf așa încât separarea lor prin simplă recristalizare este imposibilă. Este necesară o separare chimică, ce constă în oxidarea ionului fier(II) la fier(III) și separarea acestuia, în urma precipitării, sub formă de hidroxid de fier(III).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru a realiza acest proces, într-un pahar Berzelius de circa 150-200 ml în care se află 50 ml apă distilată, se introduc 3 g amestec de sulfat de cupru şi sulfat de fier(II), 1 g dioxid de plumb (sau 2,5 g Pb_3O_4) şi 5-6 ml de acid sulfuric 20%. La încălzire are loc reacţia:

$$2FeSO_4 + PbO_2 + 2H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + PbSO_4 + 2H_2O$$

respectiv:

$$2FeSO_4 + Pb_3O_4 + 4H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3PbSO_4 + 4H_2O$$

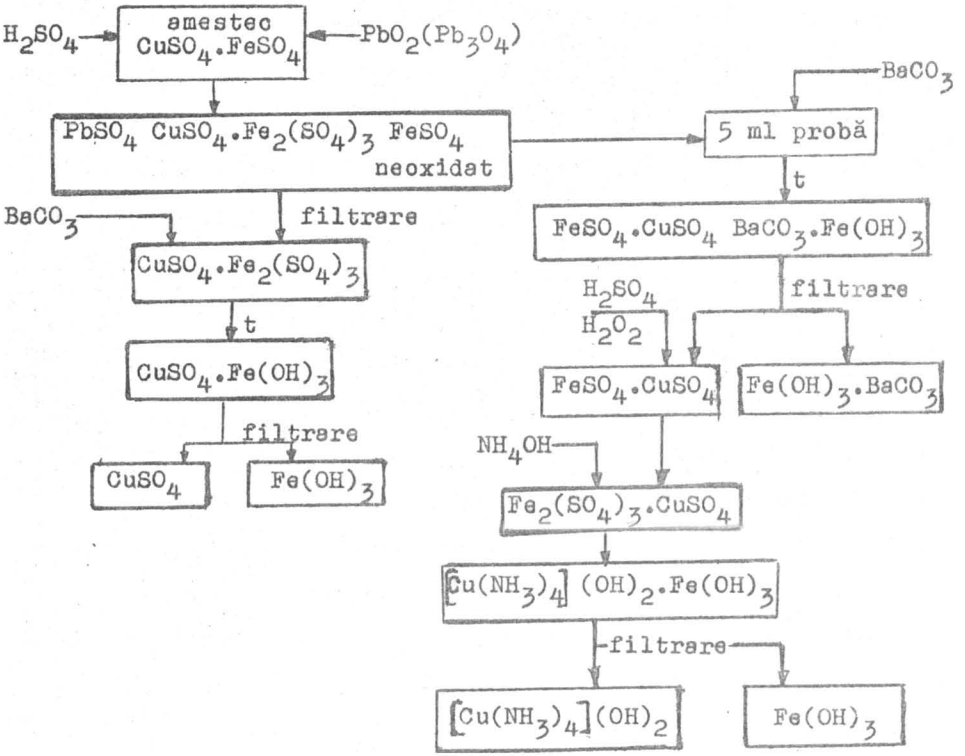
După un timp de circa o oră, se ia o probă de circa 5 ml, care se filtrează, iar filtratul se tratează cu circa 5 ml suspensie de carbonat de bariu. Se încălzeşte la fierbere. Fierul(III), rezultat în urma oxidării, prin fierbere precipită sub formă de hidroxid de fier(III). Concentraţia ionilor de hidroxil, formaţi în urma hidrolizei carbonatului de bariu, nu este suficient de mare pentru a atinge şi produsul de solubilitate al hidroxidului de cupru(II) şi hidroxidului de fier(II), astfel că ionii Cu^{2+} şi Fe^{2+} rămân în soluţie. Hidroxidul de fier(III) format se filtrează, iar în filtrat se adaugă 2-3 ml acid sulfuric 20% şi 4-5 ml apă oxigenată 5%, necesară oxidării eventualelor cantităţi de fier(II) rămas neoxidat. Se încălzeşte soluţia pentru a îndepărta, prin descompunere, excesul de apă oxigenată (până nu se mai observă degajarea de bule de oxigen). Se adaugă în continuare, aşa cum se evidenţiază din schema de operaţii, hidroxid de amoniu conc. până la solubilizarea hidroxidului de cupru(II) cu formarea tetraminei de cupru solubile. Sub acţiunea hidroxidului de amoniu, fierul(III) precipită ca hidroxid, care rămâne ca o pată brună pe hârtia de filtru. Prezenţa petei brune indică faptul că procesul de oxidare al fierului(II), existent iniţial, nu s-a terminat şi prin urmare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se continuă încălzirea, adăugându-se o nouă cantitate de dioxid de plumb (sau Pb_3O_4), până la proba negativă pentru fier(II).

Dacă proba a indicat absenţa fierului, întreaga cantitate de amestec, supusă iniţial procesului de oxidare, se tratează cu 5-10 ml de suspensie de carbonat de bariu. La încălzire fierul(III) rezultat în urma oxidării, precipită sub formă de hidroxid de fier(III). Prin filtrare se îndepărtează fierul(III), în filtrat trecând sulfatul de cupru.

In timpul încălzirii amestecului se menţine volumul de soluţie constant. Se lucrează numai cu soluţii concentrate, urmărindu-se schema de operaţii:



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.2. Utilizarea schimbătorilor de ioni la purificarea substanţelor

Schimbătorii de ioni sunt substanţe solide, insolubile, care datorită particularităţilor lor structurale de a prezenta în constituţie ioni sau grupe funcţionale mobile, au proprietatea de a schimba uşor aceste grupe de ioni, cu ioni de aceeaşi sarcină. Schimbul ionic se realizează prin contactul dintre schimbătorul de ioni şi soluţia ce conţine ionii respectivi (eluantul).

Schimbătorii de ioni pot fi naturali, de origine anorganică (zeoliţi, permutiţi etc.) sau organică (cărbuni fosili sau sulfonaţi, schimbători pe bază de celuloză sau lignină etc.) cât şi sintetici (răşini schimbătoare de ioni) care conţin un schelet macromolecular (rezultat de exemplu prin condensarea fenolului cu formaldehida) pe care sunt grefate o serie de grupări funcţionale (formate de exemplu în urma sulfonării nucleelor aromatice).

Schimbul ionic se produce la interfaţa dintre schimbătorul de ioni solid şi soluţia de electrolit.

In funcţie de natura grupărilor pe care le schimbă, schimbătorii de ioni se împart în cationiţi (care schimbă cationul) şi anioniţi (care schimbă anionul).

Cationiţii, conţin legat de scheletul macromolecular (R) un cation (H^+, cationi ai diferitelor metale, $-\overset{+}{N}R_3'$ etc.) notându-se prescurtat cu R-C, unde C este cationul care se leagă de scheletul macromolecular R.

Anioniţii, conţin legat de scheletul macromolecular R, un anion (NO_3^-, grupare sulfonică, carboxilică etc.) notându-se prescurtat cu R-A, unde A este anionul care se leagă de scheletul macromolecular R.

Schimbătorii de ioni sunt supuşi iniţial (înainte de folosire) operaţiei de activare, operaţie ce are ca scop schimbul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ionic dintre cationul sau anionul schimbătorului de ioni şi ioni noi mobili (cum ar fi H^+, HO^-, Cl^-) ioni ce participă cu uşurinţă mai mare la alte procese de schimb.

Schimbătorii de ioni au numeroase aplicaţii ca de exemplu demineralizarea apei, purificarea reactivilor chimici, prelucrarea unor ape reziduale, analiza minereurilor şi aliajelor, separarea unor metale etc.

2.2.1. Indepărtarea ionilor de clor dintr-o soluţie

Ionii Cl^- şi Br^- pot fi reţinuţi uşor pe un anionit de tipul $R-NO_3$, cum este Vionitul AT_1, în urma schimbului ionic:

$$R-NO_3 + HCl \longrightarrow R-Cl + HNO_3$$

Astfel, pe o coloană activată iniţial, se fixează ionul de clor prin trecerea soluţiei ce conţine ionul de clor.

Pentru o nouă operaţie, coloana este supusă operaţiei de regenerare. Etapa de regenerare cât şi etapa iniţială de activare constau în introducerea în coloană cu schimbători de ioni a unei soluţii de azotat de sodiu 5%. După ce soluţia de azotat de sodiu este lăsată în contact cu schimbătorul de ioni câteva minute, se evacuează din coloană cu o viteză redusă (circa o picătură/secundă). In coloană are loc schimbul ionic:

$$R-Cl + NaNO_3 \longrightarrow R-NO_3 + NaCl$$

Trecerea, prin coloană, a soluţiei de azotat de sodiu 5% se face până când în eluant nu se mai determină prezenţa ionului Cl^- (probă negativă faţă de azotatul de argint - nu mai apare precipitatul alb de clorură de argint).

Proba pentru ionii de clor se ia la anumite intervale de timp, din eluentul care părăseşte coloana şi se face cu ajutorul soluţiei de azotat de argint 1%.

Coloana astfel activată, se spală în continuare cu o soluţie de azotat de sodiu 1%.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

După această operaţie coloana este pregătită pentru operaţia de schimb a ionului de clor din soluţie cu ionul azotat legat de scheletul macromolecular (R) al anionitului:

$$R\text{-}NO_3 + MCl \longrightarrow R\text{-}Cl + MNO_3$$

Eluarea se realizează printr-o trecere lentă (circa 1-2 picături pe secundă) a soluţiei de cloruri prin coloană. Pentru fixarea totală a ionilor de clor pe coloană, soluţia de cloruri se recirculă de câteva ori prin coloană, eluarea fiind considerată terminată când soluţia care părăseşte coloana nu mai conţine ioni de clor (prbă negativă faţă de soluţia de azotat de argint 1%).

Regenerarea coloanei, respectiv activarea ei, se face pe aceeaşi cale, prin tratarea acesteia cu soluţiile de azotat de sodiu 5% şi respectiv 1%, când are loc schimbul ionic:

$$R\text{-}Cl + NaNO_3 \longrightarrow R\text{-}NO_3 + NaCl$$

2.2.2. Indepărtarea ionilor de Fe(III) din acidul clorhidric tehnic

Acidul clorhidric tehnic conţine ca principală impuritate clorura de fier(III). La concentraţii de peste 10-12% clorura de fier(III) trece în ionul complex $[FeCl_4]^-$. Acest ion existent în acidul clorhidric tehnic (de concentraţie 37%) poate fi reţinut pe un anionit R-Cl prin schimbul ionic:

$$R\text{-}Cl + H^+[FeCl_4]^- \longrightarrow R\text{-}FeCl_4 + HCl$$

Pentru a realiza acest schimb ionic se aduce anionitul R-A în forma R-Cl. Această activare a coloanei se realizează prin trecerea cu o viteză mică de scurgere (câte o picătură pe secundă) a 200 cm^3 soluţie decinormală de acid clorhidric pur, când are loc schimbul ionic:

$$R\text{-}A + HCl \longrightarrow R\text{-}Cl + HA$$

respectiv în cazul Vionitului AT_1:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$R\text{-}NO_3 + HCl \longrightarrow R\text{-}Cl + HNO_3$$

Operaţia de activare este urmată de trecerea prin coloană a 35-40 cm^3 acid clorhidric concentrat (37%) p.a.

In această operaţie apa rămasă în coloană în urma activării cu acid clorhidric 0,1 n este preluată prin trecerea soluţiei de acid clorhidric concentrat prin coloană. In absenţa acestei operaţii apa rămasă pe coloană poate modifica concentraţia acidului clorhidric tehnic ce se introduce în etapa de eluare, sub limita formării ionului $[FeCl_4]^-$.

Etapa (următoare) de eluare, în care se produce schimbul ionic între ionul de clor şi ionul $[FeCl_4]^-$ cu fixarea acestuia din urmă de scheletul macromolecular al radicalului (R), se realizează prin trecerea soluţiei de acid clorhidric concentrat tehnic prin coloană cu o viteză de scurgere redusă (circa o picătură pe secundă).

Soluţia de acid clorhidric tehnic se recirculă prin coloană până în momentul în care în soluţia de acid clorhidric care părăseşte coloana nu se mai identifică prezenţa ionului de fier(III) (probă negativă faţă de sulfocianură de amoniu sau de potasiu), ionul de fier(III) în prezenţa ionului de sulfocianură dă coloraţie roşie specifică, datorită interacţiilor:

$$FeCl_3 + 3KSCN \longrightarrow Fe(SCN)_3 + 3KCl$$
$$FeCl_3 + 4KSCN \longrightarrow K[Fe(SCN)_4] + 3KCl$$
$$FeCl_3 + 6KSCN \longrightarrow K_3[Fe(SCN)_6] + 3KCl$$

Proba prezenţei fierului(III) se realizează astfel prin adăugarea de câteva picături de sulfocianură de potasiu sau de amoniu într-o porţiune mică de eluent.

Regenerarea coloanei se face prin simpla spălare cu apă când are loc procesul de trecere al clorurii de fier(III) în apa de spălare ca urmare a scindării ionului complex $[FeCl_4]^-$ fixat

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în etapa de eluare de scheletul macromolecular:

$$R\text{-}FeCl_4 \longrightarrow R\text{-}Cl + FeCl_3$$

Regenerarea coloanei la R-Cl, prin spălare, face ca etapa de activare să nu mai fie necesară pentru o nouă operație de purificare, procesul continuându-se cu trecerea de acid clorhidric concentrat p.a.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. DETERMINAREA PURITATII SI A UNOR CONSTANTE CARACTERISTICE SUBSTANTELOR PURE

Pentru a cerceta puritatea unor substanţe de compoziţie cunoscută se pot utiliza atât metode fizice (determinarea densităţii, determinarea punctului de topire, de fierbere etc.) cât şi metode chimice de analiză (tratarea unei anumite cantităţi de substanţă cu un reactiv oarecare). In acest caz compoziţia substanţei de cercetat se determină din cantitatea (masă sau volum) de substanţă nouă rezultată în urma reacţiei sau după consumul de reactiv (analiza cantitativă).

Determinarea impurităţilor se poate limita uneori numai la analiza calitativă, adică la folosirea unei reacţii caracteristice pentru impuritatea dată, cu formarea unei substanţe care poate fi pusă uşor în evidenţă (apariţia unui precipitat, schimbarea culorii etc.) fără determinarea cantitativă a impurităţii.

O serie de alte constante, cum ar fi: refracţia specifică, refracţia moleculară, constanta de aciditate sau bazicitate, pH-ul etc., definesc o serie de proprietăţi ale substanţelor.

3.1. Determinarea punctului de topire

Punctul de topire este una dintre constantele cu ajutorul căreia se poate determina puritatea unei substanţe solide cristalizate.

Punctul de topire este temperatura la care substanţa solidă trece, în condiţii de echilibru, în stare lichidă. Pentru o substanţă pură cristalizată, intervalul de temperatură din momentul începerii topirii (apariţia fazei lichide) până la topirea totală nu depăşeşte de obicei $0,5^{o}C$. Substanţele care conţin impurităţi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

nu au un punct de topire precis, ele se topesc de obicei într-un interval de câteva grade.

Pentru determinarea punctului de topire substanţa mojarată fin se tasează în tubul capilar, formând un strat de 2-3 mm înălţime. Se fixează de termometru cu ajutorul unui inel de cauciuc iar termometrul se introduce într-o eprubetă uscată care serveşte drept "manta de aer" ce împiedică supraîncălzirea substanţei. Eprubeta se cufundă în paharul Berzelius (sau într-un vas special) umplut cu apă, ulei de parafină sau acid sulfuric concentrat, în funcţie de punctul de topire al substanţei. Incălzirea se face cu multă precauţie, în aşa fel încât viteza de urcare a mercurului în termometru să fie cât mai uniformă.

Prima capilară se foloseşte pentru o încercare de orientare, iar a doua capilară pentru o determinare exactă. Astfel, înainte cu aproximativ 10°C de punctul de topire, se micşorează flacăra astfel ca viteza de încălzire să nu depăşească 1°C pe minut.

3.2. Determinarea punctului de fierbere

Punctul de fierbere reprezintă temperatura la care presiunea de vapori a lichidului atinge valoarea normală a presiunii atmosferice (760 mm col.Hg).

Intr-o eprubetă bine uscată se introduc 3-4 ml de substanţă şi se adaugă piatră ponce pentru ca fierberea lichidului să fie uniformă. Se fixează termometrul, prin intermediul unui dop cu tăietură, în aşa fel încât capătul inferior să fie cu 3 cm deasupra nivelului lichidului. Lichidul din eprubetă se încălzeşte la flacără mică până ce din capătul termometrului începe să se scurgă lichidul, care se condensează. Se notează această temperatură. Se răceşte eprubeta şi se repetă determinarea.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.3. Determinarea purităţii unei substanţe după volumul de gaz format

Pentru a determina puritatea după această metodă, se tratează substanţa respectivă cu un reactiv sub acţiunea căruia are loc o reacţie cu degajare de gaz. Gazul degajat se culege sub apă şi se măsoară volumul său. Din volumul găsit, redus la condiţii normale şi, din ecuaţia reacţiei, se determină puritatea substanţei iniţiale.

3.3.1. Determinarea purităţii zincului

Pentru determinarea purităţii zincului se foloseşte aparatura din figura alăturată. In balonul (1) se introduc 10 ml soluţie de H_2SO_4 30% şi câteva picături de soluţie diluată de $CuSO_4$. Se cântăreşte cu precizie o cantitate de circa 0,2 g zinc şi se introduc în gâtul balonului aflat în poziţie orizontală (vezi partea punctată din figură). Se umple vasul (3) şi cilindrul gradat (2) cu apă. Se acoperă cilindrul cu o placă de sticlă şi se răstoarnă în vas. Se verifică etanşeitatea aparatului. Se aduce balonul în poziţie verticală, zincul cade în balon iar hidrogenul degajat se culege în cilindru.

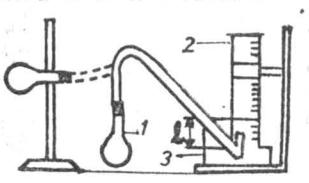


Fig. 1

După terminarea reacţiei se scoate tubul de ieşire a gazului din vas, se notează volumul gazului din cilindru şi se măsoară cu ajutorul riglei distanţa dintre nivelul lichidului din vas şi nivelul lui din cilindru (înălţimea l). Se notează temperatura şi presiunea.

Cu ajutorul ecuaţiei de stare a gazelor:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_o V_o}{T_o}$$

se reduce volumul hidrogenului la condiţii normale, având în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

vedere că presiunea p a hidrogenului este egală cu:

$$p = p_{bar} - (h + \frac{l}{13,6})$$

unde: h = presiunea de vapori a apei; 13,6 = d_{Hg}

Valorile presiunii de vapori a apei (h, mm col.Hg) la temperatura t (în ^oC) sunt date în tabelul de mai jos:

t^oC	h	t^oC	h	t^oC	h	t^oC	h
1o	9,2	16	13,6	22	19,8	28	28,3
11	9,8	17	14,5	23	21,1	29	3o,o
12	1o,5	18	15,5	24	22,2	3o	31,8
13	11,2	19	16,5	25	23,8	4o	55,3
14	12,o	2o	17,5	26	25,2	5o	92,5
15	12,8	21	18,6	27	26,7	1oo	76o

Din ecuaţia reacţiei se calculează volumul de hidrogen care se degajă în urma interacţiei dintre acidul sulfuric şi cantitatea de zinc, existent în zincul impur supus analizei. Din datele obţinute se va calcula puritatea zincului.

3.4. Refracţia specifică şi refracţia moleculară. Determinarea indicelui de refracţie al unui corp solid şi a refracţiei specifice grupărilor funcţionale

La pătrunderea luminii dintr-un mediu mai puţin dens (vid sau aer) într-un mediu mai dens are loc o schimbare a vitezei de propagare de la "C_o" la C. Cu excepţia cazului în care incidenţa este normală, în general se produce şi o schimbare în direcţia de propagare.

Raportul dintre sinusul unghiului de incidenţă şi sinusul unghiului de refracţie, în cazul în care lumina pătrunde din vid (sau aer, al cărui indice de refracţie faţă de vid este aproximativ 1) în mediul considerat este denumit indice de refracţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(n, cu valori cuprinse între 1,3 şi 2,o)

$$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{C_o}{C} \qquad (1)$$

Indicele de refracţie este o constantă caracteristică a substanţelor care se utilizează pentru identificarea şi controlul purităţii acestora, la calcularea concentraţiei şi la determinarea momentului de dipol al moleculelor.

Indicele de refracţie variază cu lungimea de undă a luminii şi cu temperatura, motiv pentru care se lucrează cu lumină monocromatică (de obicei cu radiaţia D a sodiului cu λ = 5893 Å, la 25°C, n_D^{25}).

Pe baza teoriei electromagnetice a luminii a fost dedusă o mărime dependentă de indicele de refracţie n şi densitatea d, refracţia specifică r, mărime a cărei valoare nu depinde de temperatură (H.A.Lorentz şi L.Lorentz):

$$r = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d} \left[cm^3 \right] \qquad (2)$$

Produsul dintre refracţia specifică şi masa moleculară, numit refracţie moleculară R_M,

$$R_M = \frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d} \qquad \left[cm^3 mol^{-1} \right] \qquad (3)$$

s-a stabilit că este ca şi refracţia specifică practic independentă de temperatură, presiune şi de starea de agregare.

Refracţia specifică are un caracter aditiv. Rezultă deci că, produsul dintre refracţia specifică r a unui amestec omogen (format din mai multe componente de masă m_1, m_2, ...) şi masa m a acestuia este egal cu suma produselor dintre refracţiile specifice ale componenţilor şi masele lor din amestec, respectiv:

$$rm = r_1 m_1 + r_2 m_2 \qquad (4)$$

Ţinând cont de relaţia (2) se obţine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\,\frac{m_1+m_2}{d} = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\,\frac{m_1}{d_1} + \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\,\frac{m_2}{d_2} \qquad (5)$$

unde n_1 şi n_2 sunt indicii de refracţie ai celor doi componenţi în stare pură iar d_1 şi d_2 densităţile corespunzătoare.

Exprimând compoziţia amestecului prin concentraţia procentuală p, se obţin pentru cele două mase relaţiile:

$$m_2 = \frac{p}{100}.m \quad \text{şi} \quad m_1 = \frac{100-p}{100}.m \qquad (6,7)$$

care înlocuite în relaţia (5) conduc la expresia (8):

$$100r = pr_2 + (100-p)r_1 \qquad (8)$$

Pe baza compoziţiei procentuale a soluţiilor şi a valorilor n_1 şi d_1 pentru solvent, se poate calcula din relaţiile de mai sus (2, 8), refracţia specifică r_2 a substanţei dizolvate prin măsurarea valorilor n şi d ale soluţiilor.

Refracţia moleculară este şi ea o proprietate aditivă. Printr-un calcul asemănător se obţine pentru refracţia moleculară R_{12} a unei soluţii binare expresia:

$$R_{12} = x_1R_1 + x_2R_2$$

unde x_1 şi x_2 reprezintă fracţiile molare ale componenţilor.

Vastul material experimental a scos în evidenţă faptul că valoarea refracţiei moleculare depinde de numărul, de natura atomilor şi de natura legăturilor dintre atomi; deci refracţia moleculară caracterizează structura moleculară a substanţelor.

Refracţia luminii fiind determinată de electronii din moleculă, deci de legăturile dintre atomi, se poate justifica faptul că refracţia moleculară este suma contribuţiilor tuturor legăturilor din molecule sau a tuturor atomilor care compun molecula.

De altfel, din rezultatele unor determinări experimentale s-au stabilit, pe baza unor calcule statistice, valorile refracţiilor atomice şi refracţiile atribuite diferitelor legături

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

covalente (tabelul 1).

Tabelul 1. Refracţiile atomice (pentru linia D a sodiului)

Legătura	R_D (cm^3)
C - H	1,676
C - C	1,296
C = C	4,17
C ≡ C (terminal)	5,87
C ≡ C (neterminal)	6,24
C - C (ciclohexan)	1,27
C - C (aromatic)	2,68
C - Cl	6,51
C - Br	9,39
C - O (alcool, eter)	1,54
C - O (ester)	1,46
C = O	3,32
O - N	1,66
N - H	1,76
N = N	4,12
N - N	1,99
N = O	4,o
C	2,42
H	1,1o
O (în grupări C=O)	2,21
O (în O-H)	1,53
O (în eter)	1,64
Cl	5,97
Br	8,87
I	13,9

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In cazul unor molecule în care apar conjugări ale electronilor, apar diferenţe între valorile calculate aditive şi cele determinate experimental. In felul acesta refracţia moleculară s-a utilizat alături de alte metode pentru decelarea acestor structuri conjugate.

In cele ce urmează se va arăta, pe un exemplu, modul de determinare a valorilor refracţiei atomice.

Astfel, de exemplu, n heptanul are refracţia moleculară 34,537 iar n hexanul 29,917.

Din diferenţa celor două refracţii moleculare se calculează refracţia moleculară specifică grupei CH_2 (34,537-29,917=4,62o cm^3) iar din diferenţa dintre R_M a n heptanului şi suma refracţiilor corespunzătoare celor 7 grupe CH_2 (34,54-7.4,62=2.1,lo) se stabileşte refracţia atomică a hidrogenului de 1,lo.

Refracţia atomică a carbonului se stabileşte pe baza diferenţei dintre refracţia grupei CH_2 şi suma refracţiilor atomice a doi atomi de hidrogen (4,62-2.1,lo=2,42 cm^3).

3.4.1. Determinarea experimentală a indicelui de refracţie

Pentru determinarea indicelui de refracţie se va folosi refractometrul ABBE, procedându-se în felul următor:

- se modifică poziţia celor două prisme, până ce planul dintre ele devine orizontal;

- se deschid prismele prin rotirea sistemului de fixare şi se pun câteva picături din lichidul de cercetat pe suprafaţa prismei inferioare (se va evita atingerea cu pipeta a prismei, deoarece sticla de Flint din care este construită are o densitate foarte mică şi se zgârie uşor). Lichidul trebuie să acopere toată suprafaţa prismei pentru a se putea asigura umplerea totală a spaţiului dintre cele două prisme. Prin rotirea pârghiei refractometrului se aşează pârghia superioară peste cea inferioară, care se

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

menţine la orizontală şi se fixează prismele prin sistemul de închidere;

- se stabileşte temperatura de termostatare şi se dă drumul agentului de termostatare în prismele refractometrului;

- se reglează oglinda încât câmpul reperat din lunetă să fie cât mai luminos;

- se reglează ocularul astfel ca firele reticulare încrucişate să fie vizibile şi se roteşte sistemul de prisme cu ajutorul pârghiei până când limita de separare dintre câmpul întunecat şi cel luminos se suprapune peste punctul de încrucişare al firelor reticulare;

- se citeşte pe scală indicele de refracţie;

- după efectuarea măsurătorii se deschid prismele, se tamponează cu o hârtie de filtru şi se curăţă suprafaţa cu vată îmbibată în alcool;

- etalonarea scalei refractometrului s-a făcut cu ajutorul unui lichid etalon al cărui indice de refracţie este cunoscut.

3.4.2. Determinarea experimentală a densităţii

Cea mai folosită metodă pentru determinarea densităţii lichidelor sau a soluţiilor este metoda picnometrului. In esenţă, această metodă constă în determinarea experimentală a masei unui volum măsurat exact din lichidul de cercetat.

In practică se folosesc mai multe tipuri de picnometre. Tipul cel mai simplu şi mai utilizat se prezintă sub forma unui balonaş cotat, cu gât rodat, nu prea îngust, prevăzut cu un dop şlefuit, în care se găseşte o deschidere capilară. Acest tip de picnometru este folosit în mod obişnuit pentru determinarea densităţii la temperatura camerei.

Alte tipuri au dopuri şlefuite prevăzute cu un termometru care permite şi citirea temperaturii lichidului. Unele din aceste

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

tipuri prezintă şi un capilar lateral care permite stabilirea exactă a volumului lichidului, în porţiunea capilară existând un reper care indică volumul conţinut în picnometru.

Picnometrul, înainte de folosire, trebuie bine spălat şi uscat (se spală cu alcool şi eter şi se usucă în exicator cu vid). Nu se usucă prin încălzire deoarece aceasta ar putea duce la decalibrarea picnometrului.

Pentru determinarea densităţii unui lichid se va proceda în felul următor:

- se cântăreşte picnometrul gol, la balanţă analitică, cu o precizie la a patra zecimală (înainte de cântărire, picnometrul gol se lasă în exicator 2o-3o minute);

- după cântărirea picnometrului gol, acesta se umple cu apă distilată cu ajutorul unei pipete şi se închide cu dopul şlefuit sau cu termometrul cu dop şlefuit;

- se cântăreşte şi prin diferenţa dintre masa picnometrului umplut cu apă (m_a) şi masa picnometrului gol (m_g) se stabileşte masa apei la temperatura respectivă;

- ţinând cont de densitatea apei la temperatura respectivă şi de masa apei stabilite, se determină volumul V_p al picnometrului din relaţia:

$$V_p = \frac{m_a - m_g}{d_{H_2O}}$$

- picnometrul folosit se usucă, se umple şi se cântăreşte cu substanţa a cărei densitate urmează să o determinăm;

- cunoscând volumul picnometrului determinat anterior (V_p), masa picnometrului cu lichid (m_x) şi masa picnometrului gol (m_g) se determină densitatea lichidului din relaţia:

$$d = \frac{m_x - m_g}{V_p} = \frac{m_x - m_g}{m_a - m_g} \cdot d_{H_2O}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Mod de lucru

1. Luând în considerare aspectele teoretice prezentate în referat (relaţiile 2 şi 8) se va determina indicele de refracţie al unei substanţe solide, dată sub formă de probă.

In acest sens se va analiza proba, care va fi primită, pentru care se va indica solventul în care se vor efectua determinările.

2. Se va stabili pe baza măsurării indicelui de refracţie şi densităţii, refracţia moleculară R_M pentru acetonă (M = 58,08).

Pe baza mărimii calculate (a R_M pentru acetonă) şi luând în considerare valoarea refracţiilor corespunzătoare grupei metilenice ($-CH_2-$) şi a atomului de hidrogen (calculate în exemplul anterior) se va stabili refracţia specifică grupei carbonil (C=O).

Se va compara această valoare cu valoarea dată în tabel şi se va interpreta.

3.5. Determinarea electrochimică a gradului de ionizare şi a constantei de aciditate a acidului acetic

Din punct de vedere al conductibilităţii electrice corpurile se clasifică în corpuri bune conducătoare de electricitate sau conductori şi corpuri rele conducătoare de electricitate sau izolatori (dielectrici).

După modul cum se transportă curentul electric prin corpurile conductoare, se deosebesc conductori metalici (conductori de ordinul I sau conductori electronici) şi conductori electrolitici (conductori de ordinul II sau ionici).

Din conductorii de ordinul I fac parte metalele şi aliajele atât în stare solidă cât şi în stare lichidă. In această grupă se includ de asemenea şi o serie de substanţe cu caracter metalic cum ar fi grafitul, unii oxizi solizi, unele sulfuri, carburi etc.

Trecerea curentului prin conductorii de ordinul I se face pe seama electronilor "cvasiliberi" şi este însoţită de numeroase

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fenomene fizice (încălzire, magnetizare etc.) fără a produce însă transformări chimice. Majoritatea conductorilor de ordinul I prezintă o conductibilitate mare care scade cu creşterea temperaturii.

In conductorii de ordinul II transportul curentului electric se face cu transport de masă, prin intermediul ionilor mobili care se deplasează spre anod (anioni) respectiv spre catod (cationi). In cazul acestor conductori, la electrozi se produc transformări chimice cunoscute sub denumirea de fenomene de electroliză. Conductorii de ordinul II prezintă o conductibilitate considerabil mai mică decât conductorii de ordinul I şi aceasta, cu mici excepţii, creşte cu temperatura. In această grupă intră topiturile şi soluţiile de electroliţi.

O poziţie intermediară o ocupă conductorii mixti, mai puţin numeroşi (dar nu mai puţin importanţi) care conduc curentul electric atât prin migrarea ionilor cât şi a electronilor. Astfel de situaţii se întâlnesc în cazul soluţiilor concentrate ale metalelor alcaline şi alcalino-pământoase în amoniac lichid sau la o serie de compuşi cum este modificaţia B a sulfurii de argint (stabilă peste temperatura de 170°C), oxidul de cupru etc.

Semiconductorii sunt corpuri solide care au conductibilitate electrică cuprinsă între cea a metalelor şi a izolatorilor. Transportul electricităţii este asemănător conductorilor de ordinul întâi dar proprietăţile electrice sunt semnificativ influenţate de factori externi cum sunt: temperatura, presiunea, câmpurile electrice şi magnetice, fluxurile radiaţiilor electromagnetice, introducerea controlată a unor "impurităţi" (dopaj).

Transportul electricităţii prin semiconductori este datorat unor "defecte din reţeaua cristalină" (existente sau provocate). In această categorie se pot grupa elemente ca: siliciu, germaniu, seleniu, precum şi o serie de compuşi din clasa oxizilor, sulfurilor etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.5.1. Conductibilitatea electrolitică

După comportarea la trecerea curentului electric prin soluţiile lor se deosebesc substanţe prin a căror soluţii trece curentul electric, adică electroliţii şi substanţe prin a căror soluţii nu trece curentul electric, adică neelectroliţii.

Soluţiile diluate de neelectroliţi manifestă proprietăţi care depind de numărul moleculelor din sistem. Soluţiile diluate de neelectroliţi care respectă legile lui Raoult şi legea lui van't Hoff, au fost denumite soluţii ideale iar soluţiile care prezintă abateri faţă de aceste legi, soluţii reale.

Corelând existenţa acestor abateri, cu faptul că soluţiile respective (care nu mai respectă legile soluţiilor ideale) conduc bine curentul electric, S.Arrhenius (1887) a elaborat teoria disociaţiei electrolitice.

In esenţă, se consideră că la dizolvare în apă, acizii, bazele şi sărurile disociază,total sau parţial, în ioni cu sarcini opuse ca urmare a interacţiei dintre solvent şi substanţa dizolvată.

In funcţie de mecanismul formării ionilor în soluţie, electroliţii se împart în:

- electroliţi reali sau ionofori, substanţe cristalizate în reţele ionice, din care ionii existenţi în reţea, în urma interacţiei ion-dipol, trec în soluţie, se solvatează şi difuzează liber în masa soluţiei;

- electroliţi potenţiali, substanţe a căror legături covalent-polare permit ionizarea în momentul dizolvării în solvent.

Disocierea unei substanţe prin dizolvare într-un solvent sau prin topire se exprimă cantitativ prin gradul de disociere , care reprezintă fracţiunea de molecule disociate în ioni raportată la numărul total de molecule din soluţie sau topitură:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\alpha = \frac{\text{număr de molecule disociate}}{\text{număr total de molecule din soluţie}} = \frac{N_{dis}}{N_{iniţ}} \quad (1)$$

Valorile lui α variază între o şi 1. De obicei α se exprimă în procente:

$$\alpha = \frac{N_{dis}}{N_{iniţ}} \cdot 100 \quad (2)$$

Gradul de disociere depinde de natura electrolitului, natura solventului şi concentraţia soluţiei. Această mărime se stabileşte prin măsurători de conductibilitate.

După valoarea gradului de disociere în soluţie (α), electroliţii au fost împărţiţi, în electroliţi tari, care disociază practic total (valoarea lui α apropiată de 1) şi electroliţi slabi, care disociază într-o măsură redusă (valoarea lui α apropiată de zero). Intre aceste două categorii nu există o limită de separare deoarece există electroliţi cu o comportare intermediară.

Mobilitatea ionilor

Sub acţiunea câmpului electric, creat prin aplicarea unei diferenţe de potenţial între doi electrozi, ionii migrează spre aceştia corespunzător sarcinii lor. Viteza de migrare a diferiţilor ioni (cationi sau anioni) nu este aceeaşi. Din această cauză apar diferenţe de concentraţie ale electrolitului în vecinătatea anodului şi catodului.

Distanţa, în cm, parcursă de ioni în timpul unei secunde, reprezintă viteza de migrare. Această mărime depinde, pentru o anumită temperatură, de distanţa dintre electrozi şi de diferenţa de potenţial aplicată. Din acest motiv se utilizează în loc de noţiunea de viteză, o altă mărime, mobilitatea ionică, u, care reprezintă viteza de deplasare a ionilor imprimată de un câmp electric accelerator de 1 V/cm. Deci, mobilitatea u este dată de raportul dintre viteza de migrare v (cm/sec) şi intensitatea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

câmpului E (V/cm):

$$u = \frac{V}{E}\ \frac{cm/s}{V/cm} = cm^2V^{-1}s^{-1} \qquad (3)$$

Mobilitatea unui ion este deci egală cu viteza acestui ion, pentru o diferenţă de potenţial de 1 V aplicată între doi electrozi aflaţi la distanţa de 1 cm.

Cantitatea de electricitate transportată de fiecare ion este proporţională cu mobilitatea u_+ sau u_- a ionului respectiv. J.W.Hittorf a introdus noţiunea de <u>număr de transport t</u>. Acesta este definit de raportul dintre cantitatea de electricitate transportată de ionul respectiv şi cantitatea de electricitate transportată de toţi ionii din soluţie:

$$t_+ = \frac{u_+}{u_+ + u_-} = \frac{\text{echivalenţi dispăruţi din spaţiul catodic}}{\text{echivalenţi dispăruţi în ambele spaţii}} \qquad (4)$$

Similar se defineşte şi numărul de transport al anionului:

$$t_- = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \qquad (5)$$

Se vede că $t_+ + t_- = 1$.

3.5.2. <u>Conductibilitatea electrică specifică a electroliţilor</u>

Proprietatea unei substanţe de a conduce curentul electric poate fi caracterizată prin conductibilitatea ei electrică sau rezistenţa ei. Se numeşte rezistenţa specifică ρ sau rezistivitate, rezistenţa unei coloane de substanţă cu lungimea de 1 cm şi secţiunea transversală de 1 cm^2. Faţă de această mărime, ρ, rezistenţa R a unei substanţe este:

$$R = \rho \frac{\ell}{s} \qquad (6)$$

unde ℓ este lungimea iar s, secţiunea conductorului.

In cazul soluţiilor de electroliţi, rezistenţa specifică sau

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rezistivitatea ρ, se defineşte ca rezistenţa pe care o opune soluţia cuprinsă între doi electrozi, având fiecare suprafaţa de 1 cm^2, situaţi la distanţa de 1 cm.

In electrochimie, în locul rezistivităţii se foloseşte de obicei conductibilitatea electrică specifică sau conductivitatea γ, care este definită ca mărimea inversă rezistivităţii:

$$\gamma = \frac{1}{\rho} \quad \Omega^{-1} cm^{-1} \qquad (7)$$

Conductibilitatea echivalentă a electroliţilor, Λ_e

Conductibilităţile electrice specifice ale soluţiilor de electroliţi variază cu concentraţia. Valorile conductibilităţii electrice specifice scad astfel cu scăderea concentraţiilor acestora, soluţiile diluate conţinând un număr mai mic de ioni capabili de a trasporta curent decât soluţiile concentrate.

Comportarea conductibilităţilor soluţiilor unor electroliţi diferiţi a impus introducerea unei noi mărimi care să se refere la o anumită cantitate de electrolit. O asemenea mărime, introdusă de F.Kohlrausch (1876) a fost denumită conductibilitatea echivalentă,

$$\Lambda_e = \gamma . V = \frac{\gamma}{c} \frac{\Omega^{-1} cm^{-1}}{1/cm^3} = \Omega^{-1} cm^2 val^{-1} \qquad (8)$$

unde V este volumul, în cm^3, care conţine un echivalent de electrolit iar c este concentraţia soluţiei, exprimată în echivalenţi conţinuţi de 1 cm^3 soluţie.

Dacă conductibilitatea specifică, γ, ne dă conductibilitatea unei soluţii plasate într-o celulă cu electrozi ce au suprafaţa de 1 cm^2 situaţi la 1 cm unul faţă de celălalt, conductibilitatea echivalentă, Λ_e, reprezintă conductibilitatea soluţiei care conţine un echivalent gram de substanţă dizolvată cuprinsă între doi electrozi plani, cu suprafaţa de 1 cm^2, aflaţi unul faţă de altul la 1 cm.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Altfel spus, conductibilitatea echivalentă este raportul dintre conductibilitatea specifică şi concentraţia soluţiei, exprimată în val.ml^{-1}.

3.5.3. Conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită,

Deşi conductibilitatea echivalentă Λ_e ar trebui să nu varieze cu concentraţia (pentru o anumită temperatură), în realitate Λ prezintă o creştere pe măsură ce scade concentraţia soluţiei, tinzând către o valoare maximă la diluţie infinită, Λ_∞, care este o constantă a fiecărui electrolit, denumită conductibilitate echivalentă la diluţie infinită.

Pentru a se stabili această mărime se măsoară conductibilităţile echivalente la concentraţii din ce in ce mai mici şi se extrapolează valoarea pentru concentraţia zero.

Raportul dintre conductibilitatea echivalentă şi conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită permite calcularea gradului de disociere (gradul de ionizare) α:

$$\alpha = \frac{\Lambda_e}{\Lambda_\infty} \qquad (9)$$

Conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită a unui electrolit Λ_∞, este dată de suma conductibilităţii echivalente la diluţie infinită $\lambda_{+\infty}$ şi $\lambda_{-\infty}$ ale ionilor componenţi, fiecare ion din soluţie contribuind la conductibilitatea totală:

$$\Lambda_\infty = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty} \qquad (1o)$$

La diluţii infinite conductibilităţile ionice sunt direct proporţionale cu mobilităţile ionilor:

$$\lambda_{+\infty} = k u_+ \qquad \lambda_{-\infty} = k u_{-\infty} \qquad (11)$$

$$\Lambda_\infty = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty} = k(u_+ + u_-) \qquad (12)$$

unde k, constanta de proporţionalitate, este constanta lui Far

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.5.4. Parte experimentală

Rezistenţa R a celulei de conductibilitate este direct proporţională cu distanţa l dintre electrozi, invers proporţională cu suprafaţa S a electrozilor şi cu conductibilitatea electrică specifică:

$$R = \frac{1}{\gamma} \times \frac{\ell}{S} ; \qquad \gamma = \frac{1}{R} \times \frac{\ell}{S} = \frac{k}{R}$$

Raportul ℓ/S poartă numele de constanta celulei şi se notează cu k. Se determină la începutul măsurătorilor când electrozii celulei au forme, dimensiuni şi distanţe între ei neregulate, prin introducerea în celulă a unei soluţii de electrolit de concentraţie cunoscută şi a cărei valoarea a conductibilităţii specifice γ la temperatura de lucru este cunoscută. Se foloseşte în acest scop o soluţie de KCl. In cadrul lucrării de faţă se va măsura conductibilitatea soluţiei cu ajutorul unui conductometru OK-102/1. Principiul de funcţionare se bazează pe măsurarea căderii de tensiune ce apare în soluţie prin intermediul unei perechi de electrozi indiferenţi, bine caracterizaţi din punct de vedere geometric.

Mod de lucru

Se introduce stekerul aparatului în priza de 220 V. Se deschide butonul S_1. In acest moment se aprinde becul L_1. Se aşteaptă 10-15 minute pentru încălzirea aparatului. După perioada de încălzire se roteşte butonul S_5 în poziţia 500 mS. Prin rotirea potenţiometrului S_4 se aduce acul indicator al aparatului peste triunghiul roşu al scalei aflat în partea dreaptă a acesteia (ultima diviziune a scalei). Acul indicator deviază numai la apăsare pe butonul S_3. Se repetă această operaţie de calibrare rotind de data aceasta

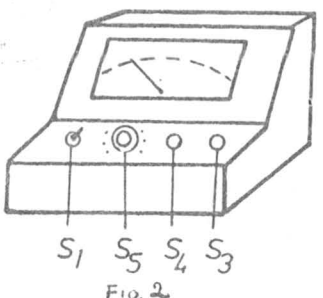


Fig 2

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

butonul S_5 în poziţia 5oo uS. Prin apăsarea butonului S_3 se urmăreşte poziţia acului indicator. Dacă acesta nu se suprapune peste semnul roşu al scalei se aduce acul în poziţia corespunzătoare cu ajutorul potenţiometrului aflat în partea din spate a aparatului. Această operaţie se execută numai de către cadrul didactic.

Determinarea constantei celulei. Pentru aceasta se poate utiliza KCl de diferite diluţii ale căror valori pentru conductibilitatea specifică sunt cunoscute.

Conductibilitatea electrică specifică a KCl (γ) în $\Omega^{-1}cm^{-1}$

c	T(°C)	o	18	2o	25
1 n		o,o6541	o,o982o	o,1o2o2	o,11777
o,1 n		o,oo715	o,o1119	o,o1167	o,o1288
o,o1 n		o,ooo775	o,oo1224	o,oo1276	o,oo1411

Pentru lucrarea de faţă se va utiliza KCl o,1 n. Soluţia se prepară utilizând apă distilată şi KCl solidă.

Electrodul spălat cu apă distilată şi alcool, apoi perfect uscat prin suflarea unui curent de aer, se introduce în vasul ce conţine soluţia de KCl o,1 n.

Se fixează butonul S_5 în poziţia 5oo mS şi apoi se roteşte către valori din ce în ce mai mari până când se obţine pe scala aparatului o valoare convenabil de citit. Se controlează apoi, din nou, calibrarea aparatului, se apasă pe butonul S_3. Dacă acul indicator nu se suprapune perfect peste semnul roşu, acesta va fi adus în această poziţie cu ajutorul butonului S_4.

Numai după eliberarea butonului S_3 se va citi valoarea exactă a conductibilităţii.

Pentru citirea conductibilităţii avem la dispoziţie două scale, una gradată de la o la 5 şi alta de la o la 15 diviziuni.

După citirea valorii corespunzătoare conductibilităţii speci-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fice a KCl, se foloseşte aceasta pentru determinarea constantei celulei:

$$\gamma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{S} \quad \Omega^{-1}cm^{-1} = \frac{1}{R} k \qquad (13)$$

unde: R = rezistenţa celulei;

1/R = inversul rezistenţei Ω^{-1} (conductanţă), este chiar valoarea citită pe scala aparatului;

l = distanţa dintre electrozi;

γ = conductibilitatea electrică specifică a soluţiei de KCl o,1 n;

l/S = constanta k a celulei.

Determinarea conductibilităţilor specifice (γ), echivalente (Λ_e), conductibilităţii echivalente la diluţie infinită (Λ_∞) a gradului de disociere (α) şi a constantei de aciditate (k_a) pentru soluţiile de acid acetic

Plecând de la o soluţie de acid acetic pur (ρ = 1,055 g/cm^3) se vor prepara 200 cm^3 soluţie 1 n. Din soluţia 1 n se vor prepara prin diluare încă câte 200 cm^3 soluţie o,1 n; o,ol n, o,ool n şi respectivo,oool n. Acestor soluţii lisse vor determina conductibilităţile specifice γ şi se vor stabili conductibilităţile echivalente. Prin extrepolare pentru concentraţia zero se va stabili conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită Λ_∞

Cunoscând conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită Λ_∞ pentru acidul acetic şi conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită pentru proton (315Ω^{-1}cm^{2}vol^{-1}) se va stabili conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită pentru ionul acetat (relaţia lo).

Ţinând cont de conductibilitatea echivalentă (Λ_e) şi de conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită (Λ_∞), determinate anterior, se stabileşte valoarea gradului de disociere, α, pentru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

soluţia de acid acetic o,1 n (relaţia 9).

Pentru un acid slab, cum este acidul acetic, ionizarea acestuia se poate exprima în funcţie de gradul de disociere :

$$CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COO^- + H^+$$

$$(1-\alpha)c \qquad \alpha c \qquad \alpha c$$

unde ce este concentraţia iniţială a acidului în moli/l.

Ţinând cont de expresia constantei de aciditate:

$$k_a = \frac{[H^+]\,[CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} \qquad (14)$$

şi de concentraţiile la echilibru în funcţie de gradul de disociere se obţine expresia numită legea diluţiei lui Ostwald (1888)

$$k_a = \frac{\alpha^2 c^2}{(1-\alpha)c} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot c \qquad (15)$$

Cum între gradul de disociere α şi conductibilitate există relaţia:

$$\alpha = \frac{\Lambda_e}{\Lambda_\infty}$$

legea diluţiei devine:

$$k_a = \frac{(\Lambda_e)^2 c}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda_e)} \qquad (16)$$

Cu ajutorul acestei relaţii din datele experimentale anterioare se va calcula valoarea constantei de aciditate a acidului acetic pentru fiecare concentraţie în parte şi se vor interpreta rezultatele, iar din relaţia (15) se va determina gradul de ionizare α.

3.6. Exponentul de activitate, pH-ul

Apa se comportă atât ca acid cât şi ca bază, deci este o substanţă amfoteră sau amfiprotică. Datorită acestei proprietăţi apa suferă o reacţie de autoprotoliză (autoionizare):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3^+O + HO^- \qquad (1)$$

Din legea acţiunii maselor stabilim condiţia de echilibru:

$$K = \frac{a_{H_3^+O} \cdot a_{HO^-}}{a^2_{H_2O}} \qquad (2)$$

Cum în apa pură activităţile ionilor pot fi considerate practic egale cu concentraţiile lor molare, se poate scrie:

$$K = \frac{[H_3^+O][HO^-]}{[H_2O]^2} \qquad (3)$$

Datorită gradului de ionizare extrem de redus al apei (echilibrul 1 fiind deplasat puternic spre stânga), concentraţia molară a apei (de la numitorul relaţiei 3) rămâne practic constantă (55,5 moli H_2O la 1 litru apă) putând fi inclusă în constanta de echilibru (de ionizare). Ca urmare ecuaţia de mai sus (3) devine:

$$K.[H_2O]^2 = K_{H_2O} = [H_3^+O][HO^-] \qquad (4)$$

De aici rezultă că în apă, produsul concentraţiilor molare ale ionilor de hidroniu şi ionilor de hidroxil este constant. Constanta K_{H_2O} este numită produsul ionic al apei şi aceasta depinde într-o oarecare măsură de temperatură (creşte slab cu creşterea temperaturii).

La temperatura obişnuită (aprox.25°C) produsul ionic al apei pure este practic 1.10^{-14}, iar cea a ionilor de hidroniu şi hidroxil 10^{-7} ioni g/l:

$$[H_3^+O] = [HO^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ ioni g/l} \qquad (5)$$

Aceste mărimi pot fi uşor determinate prin metoda conductometrică (vezi referatul de electrochimie). Stabilindu-se conductibilitatea specifică χ a apei pure, la 25°C ($5,54.10^{-8}\ \Omega^{-1}cm^{-1}$) şi ţinând cont de faptul că în reacţia de autoprotoliză $[H_3^+O]$ şi $[HO^-]$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

în apa pură sunt foarte mici, conductibilităţile echivalente (Λ_c) pot fi asimilate cu conductibilităţi echivalente la diluţie infinită (Λ_∞), cum Λ_∞ este dată de suma conductibilităţilor celor doi ioni la diluţie infinită, obţinem:

$$\Lambda_\infty = \lambda_{+\infty} + \lambda_{-\infty} = 350 + 198,5 = 548,5\ \Omega^{-1}cm^2 \qquad (6)$$

unde $\lambda_{+\infty}$ este conductibilitatea la diluţie infinită a ionului de hidroniu iar $\lambda_{-\infty}$ a ionului de hidroxil.

Rezultă de aici că în 1000 cm^3 apă (la 25°C) concentraţia ionilor de hidroniu este:

$$\left[H_3^+O\right] = \frac{1000}{\Lambda_\infty} = \frac{5,54.10^{-5}}{548,5} = 1.10^{-7}\ \text{moli ioni/l} \qquad (7)$$

La introducerea în apă a unui acid creşte activitatea (concentraţia) ionilor de hidroniu (hidrogen) şi scade activitatea (concentraţia) ionilor de hidroxil, produsul ionic al apei fiind constant. Spunem că soluţia are caracter acid.

La adăugarea în apă a unei baze se măreşte activitatea ionilor de hidroxil şi scade activitatea ionilor de hidroniu, produsul ionic al apei fiind constant. Spunem că soluţia are caracter bazic.

In soluţii diluate acizii tari şi bazele tari pot fi considerate ionizate complet. Astfel, de exemplu, într-o soluţie apoasă 0,1 m HCl concentraţia ionilor de hidroniu (în moli/l) este practic egală cu concentraţia acidului:

$$C_{H_3^+O} = C_{H^+} = C_{HCl} = 0,1\ \text{m/l} \qquad (8)$$

La introducerea în apă a unui electrolit tare, "inert", care nu dă reacţia de hidroliză, cum ar fi de exemplu NaCl, concentraţia ionilor de hidroniu (de hidrogen) este aceeaşi ca şi în absenţa acestui electrolit, deci ca în apa pură.

S.Rörensen (1909) a propus, în vederea simplificării calculelor anevoioase cu valorile foarte mici ale concentraţiei ionilor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de hidroniu (hidrogen) o exprimare într-o scară logaritmică. S-a definit astfel ca exponent al concentraţiei ionilor de hidrogen (hidroniu) sau pH, logaritmul cu semn schimbat al concentraţiei ionilor de hidroniu din soluţie:

$$pH = -\lg C_{H_3O^+} = -\lg C_{H^+} = \lg \frac{1}{C_{H^+}} \qquad (9)$$

In soluţii concentrate, concentraţia devine o mărime cu o rigurozitate limitată (datorită influenţelor reciproce dintre ioni) fapt care a făcut să fie înlocuită cu activitatea "a" a ionilor (dată de produsul dintre concentraţia c şi un factor de activitate f = a.c. In acest sens relaţia (9) a fost modificată astfel:

$$pH = -\lg a_{H_3O^+} = -\lg a_{H^+} \qquad (10)$$

Pentru soluţii diluate, activităţile ionilor sunt practic egale cu concentraţiile. De aceea ecuaţia (9) este utilizată mai frecvent.

Se poate defini şi o mărime $pOH = -\lg C_{HO^-}$ pentru a caracteriza concentraţiile (activităţile) ionilor HO^-. Practic, aciditatea şi bazicitatea se exprimă însă în aceeaşi scară. In acest sens se poate scrie:

$$-\lg C_{H^+} - \lg C_{HO^-} = -\lg K_{H_2O} \qquad (11)$$

$$pH + pOH = 14 \quad \text{sau} \quad pH = 14 - pOH \qquad (12)$$

O soluţie apoasă este neutră când concentraţia ionilor de hidroniu este egală cu cea a ionilor de hidroxil şi respectiv cu 10^{-7} ion.g/l, ceea ce corespunde la pH = 7.

O soluţie cu pH mai mic de 7 este o soluţie acidă iar o soluţie cu pH mai mare de 7 este o soluţie bazică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3.6.1. Metode pentru determinarea pH-ului

Concentraţia ionilor de hidrogen, sau, mai riguros, a activităţii ionilor de hidroniu (hidrogen) este un factor important în desfăşurarea unor procese chimice, biologice şi biofizice.

Activitatea ionilor de hidrogen se calculează înmulţind concentraţia lor c cu coeficientul (factorul) f de activitate determinat experimental sau calculat. Se poate deci scrie că:

$$a_{H^+} = f.c_{H^+}$$

Coeficientul (factorul) de activitate are, în general, valori diferite. Aşa cum s-a arătat mai sus, în cazul soluţiilor diluate de electroliţi tari, valoarea acestui factor este apropiată de unitate. De aceea nu este o eroare prea mare dacă în raţionamentele ulterioare se va folosi concentraţia c_{H^+} a ionilor de hidrogen în locul activităţii lor a_{H^+}.

Determinarea pH-ului se efectuează de obicei fie prin metode colorimetrice fie prin metode potenţiometrice.

Determinarea colorimetrică a pH-ului

Această metodă foloseşte pentru determinarea pH-ului indicatori. Indicatorii sunt substanţe a căror culoare depinde de pH-ul lichidului în care aceştia sunt dizolvaţi, ca urmare a transformărilor pe care le suferă aceste molecule în funcţie de pH.

Determinarea potenţiometrică a pH-ului

Măsurarea potenţiometrică a pH-ului constă în determinarea potenţialului unui electrod a cărui potenţial este o funcţie de pH-ul soluţiei cercetate (electrod de măsură). Potenţialul acestui electrod se măsoară prin metoda compensaţiei, în raport cu un electrod de referinţă. Ca electrod de referinţă se foloseşte de obicei electrodul normal de hidrogen sau electrodul de calomel.

Pentru efectuarea lucrărilor practice, cel mai indicat este electrodul saturat de calomel. Acest electrod se compune dintr-un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

strat de mercur acoperit cu o pastă de calomel (clorură mercuroasă Hg_2Cl_2) amestecat cu puţin mercur în contact cu o soluţie de KCl (saturată, 1 n). Potenţialul electrodului saturat de calomel în raport cu electrodul normal de hidrogen, la 20^oC, este de o,2471 V.

Ca electrod de măsură se foloseşte de cele mai multe ori electrodul de chinhidronă (amestec echimolecular de hidrochinonă şi chinonă), de antimoniu sau cel mai uzual de sticlă (indicaţiile sunt sunt independente de substanţele cu caracter oxidant sau reducător, fiind sensibil faţă de ionii Na^+ şi K^+). Electrodul de sticlă este confecţionat în principiu dintr-o bulă de sticlă cu pereţii foarte subţiri, umplută cu o soluţie tampon de pH determinat. Potenţialul electrodului de sticlă depinde în primul rând de diferenţa de p.i între pH-urile soluţiilor care se găsesc de cele două părţi ale membranei de sticlă precum şi de o serie de alţi factori. Din acest motiv, înainte de măsurare, se efectuează etalonarea electrodului de sticlă cu ajutorul unor soluţii tampon cu pH cunoscut.

3.6.2. Parte experimentală

Partea experimentală are ca scop stabilirea pH-ului unor soluţii cu pH necunoscut, primite ca probe.

In acest sens se va determina şi interpreta pH-ul pentru:

- apă distilată;
- apă potabilă;
- soluţie o,1 N NaOH;
- soluţie o,1 N H_2SO_4

(soluţii preparate în şedinţa cu lucrarea "Soluţii").

După stabilirea pH-ului se va calcula concentraţia molară a ionilor de hidroniu din soluţie şi pentru electroliţii tari.

In vederea realizării măsurătorilor, pH-metrul se va etalona conform instrucţiunilor de utilizare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

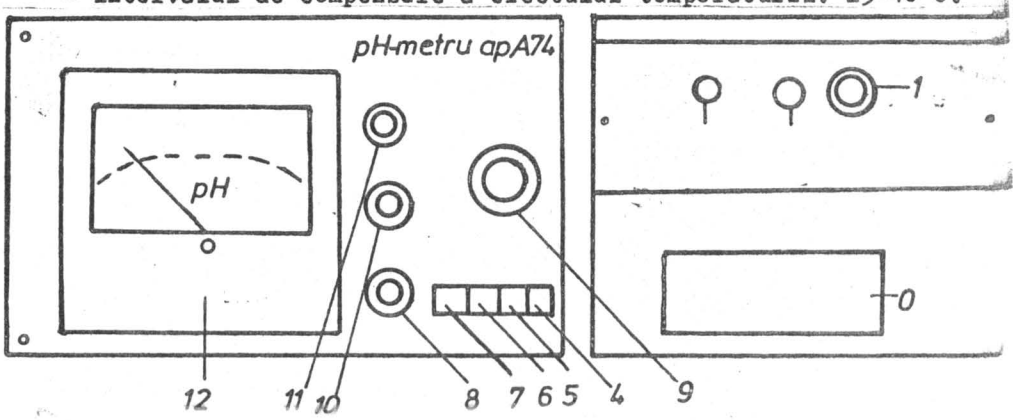
După etalonarea pH-metrului (conform instrucţiunilor de utilizare de mai jos), se va executa măsurătoarea propriu zisă prin introducerea celor doi electrozi (de referinţă şi de măsură) în proba căreia urmează să i se stabilească pH-ul.

Inaintea introducerii în soluţie, electrozii se vor spăla cu apă distilată. După terminarea măsurătorii electrozii se vor spăla din nou şi se vor introduce în soluţiile iniţiale din care au fost scoşi pentru executarea operaţiei.

Instrucţiuni de utilizare a pH-metrului A.74

Aparatul este alimentat cu baterii (3 x 4 V) sau de la o sursă exterioară şi prezintă următoarele caracteristici:

- intervale de măsurare a pH-ului: o...8; 6...14 pH;
- precizie: ±o,1 pH;
- intervalul de compensare a efectului temperaturii: 15-4o°C.



Panou frontal

Fig. 3

Pentru punerea în funcţiune a aparatului se execută următoarele operaţii:

- se conectează bateriile în incinta special prevăzută în spatele aparatului (o) sau se dă drumul sursei de alimentare exterioară. Atenţie! Nu se va modifica tensiunea de alimentare de la sursa exterioară, care nu trebuie să depăşească 12 V. Pornirea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

sursei se va face în prezenţa cadrului didactic;

- se reglează, dacă este necesar, zero-ul mecanic al instrumentului (acul indicator trebuie să fie în dreptul diviziunii 7 de pe scală);

- se conectează aparatul la pământ prin borna (3);

- electrodul de măsurare (de sticlă) se conectează la borna ecranată (1), iar cel de referinţă la borna (2);

- se verifică bateriile apăsând pe clapa (control baterie) (5). Acul instrumentului trebuie să se găsească la dreapta reperului din dreptul diviziunii 12 pH. In caz contrar se înlocuiesc bateriile;

- se măsoară temperatura soluţiei şi se pune butonul (9) pe poziţie corespunzătoare.

- se apasă pe clapa "pornit" (4);

- se apasă pe clapa "zero electric" (7) şi se reglează cu butonul (8) până când acul instrumentului indică 7,0 pH;

- cu electrozii imersaţi în soluţia tampon etalon de pH 4,12 se apasă pe clapa "pornit" şi cu ajutorul butonului (10) "calibrare" se aduce acul indicator în dreptul diviziunii 4,12 unităţi;

- se apasă pe clapa "zero electric" (7) şi valoarea indicată, diferită de valoarea 4,12, reprezintă pH-ul corespunzător potenţialului de asimetrie al electrodului de sticlă;

- pentru măsurători în domeniul acid, se imersează electrozii, spălaţi de fiecare dată cu apă distilată, într-o soluţie tampon etalon de pH = 4,12; se aduce acul indicator la valoarea soluţiei pH cu ajutorul butonului "compensare" (11). Astfel, aparatul se consideră etalonat;

- pentru măsurători în domeniul bazic, se imersează electrozii într-o soluţie tampon etalon de pH = 9,18; se aduce acul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

indicator pe valoarea soluţiei pH cu ajutorul butonului "compensare" (11);

-în timpul măsurătorilor, dacă la apăsarea clapei (7) nu avem indicaţia iniţială de pH corespunzător potenţialului de asimetrie al electrodului de sticlă, aceasta se reglează din nou cu ajutorul butonului "calibrare" (10);

Făcând în acest mod etalonarea în două puncte, se poate măsura pH-ul oricărei soluţii apoase, valoarea acestuia fiind indicaţia de pe scala aparatului.

Soluţia etalon (standard) cu pH = 4,12 se obţine prin introducerea a 0,2034 g ftalat acid de potasiu într-un balon cotat de 100 ml şi adăugând apă distilată până la cota balonului.

In mod asemănător, pentru obţinerea soluţiei cu pH = 9,18 se prepară la balon cotat de 100 ml o soluţie prin adăugarea de apă distilată (până la cotă) peste 0,3814 g borax.

Observaţii

- In vederea măsurătorilor, electrozii de sticlă trebuiesc pregătiţi prin menţinerea lor timp de o oră în soluţie de HCl 1 N sau 24 ore în soluţie HCl 0,1 N, urmată de păstrarea lor în apă distilată.

- Asiguraţi-vă întotdeauna că există soluţie în bulbul electrodului de sticlă.

- Asiguraţi-vă că există soluţie de clorură de potasiu în electrodul de referinţă, când acesta prezintă posibilitatea de alimentare cu soluţie de KCl.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. ECHIVALENTUL CHIMIC

Noţiunea de echivalent chimic, importantă consecinţă a legii proporţiilor definite (L.J.Proust, 1799) are la bază constatarea că elementele şi substanţele, cu compoziţie constantă (compuşi proustidici), reacţionează între ele în cantităţi echivalente.

Raportul dintre masele elementelor care se combină nu reprezintă întotdeauna raportul maselor atomice. Masa atomică este egală cu unul din echivalenţii elementului respectiv sau cu un multiplu al acestuia.

Masele elementelor care se combină sau se substituie sunt proporţionale cu echivalenţii lor chimici, echivalenţi care se află între ei în raporturi de numere întregi şi mici (legea numerelor proporţionale - Richter şi Wenzel).

Echivalentul chimic se defineşte după cantitatea dintr-un element sau compus chimic care se poate combina cu, sau poate substitui într-o combinaţie, o parte în greutate hidrogen sau 8 părţi în greutate oxigen.

Cantitatea de substanţă, în grame, egală numeric cu echivalentul ei se numeşte echivalent gram (sau val).

Echivalentul E al unui element sau compus, aşa cum rezultă din definiţia acestuia, este dat de relaţiile:

$$E_{element} = \frac{A}{v} \; ; \qquad E_{acid} = \frac{M}{n_{H^+}} \; ;$$

$$E_{hidroxid} = \frac{M}{n_{HO^-}} \; ; \qquad E_{sare} = \frac{M}{v \times n_{Me}}$$

unde: A = masa atomică a elementului;

M = masa moleculară a compusului;

v = valenţa elementului;

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

n_{H^+} = numărul atomilor de hidrogen ionizabili;

n_{HO^-} = numărul grupelor hidroxilice ionizabile;

n_{Me} = numărul atomilor de metal din molecula de sare.

Echivalentul chimic al unei substanţe implicate într-un proces de oxido-reducere reprezintă cantitatea de substanţă care interacţionează cu un electron-gram. Echivalentul în acest caz va fi dat de raportul dintre masa moleculară a substanţei şi diferenţa dintre stările de oxidare ale elementului din substanţa respectivă care îşi schimbă această stare în reacţie sau cu alte cuvinte cu numărul de electroni acceptaţi sau cedaţi de moleculele respective.

4.1. Determinarea echivalentului magneziului

Pentru determinarea echivalentului magneziului se aduce un creuzet la masă constantă m_1, prin calcinare circa 2o de minute, urmată de răcirea lui timp de 3o de minute în exicator. Se repetă operaţia de calcinare şi răcire până când ajungem la masă constantă m_1. In acest creuzet se cântăreşte cu precizie, la balanţa analitică, circa o,2 g magneziu, creuzetul cu magneziul ajungând la masa m_2. Peste magneziul din creuzet se adaugă, în porţiuni (la nişă), acid azotic 3o%, până la interacţia totală a magneziului cu acidul azotic. Soluţia de azotat de magneziu formată, se evaporă (la flacără mică), pe o sită de azbest, până la formarea cristalelor de azotat de magneziu. Creuzetul cu cristalele de azotat de magneziu se calcinează direct în flacără (pe un triunghi de porţelan). La calcinare, azotatul de magneziu trece în oxid de magneziu. Descompunerea se consideră terminată când nu se mai degajă dioxid de azot (gaz brun-roşcat). Creuzetului răcit circa 3o de minute în exicator, i se determină masa, m_3. Se repetă operaţia de calcinare, răcire şi cântărire, până se ajunge la masa constantă m_3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Cunoscând masa de magneziu luată în lucru, $m = m_2 - m_1$, masa oxidului de magneziu format, $m_4 = m_3 - m_1$, masa oxigenului, $m_5 = m_4 - m$ şi cunoscând echivalentul oxigenului (a cărui valoare este 8), se determină echivalentul magneziului.

4.2. Determinarea echivalentului acidului sulfuric

Pentru a determina echivalentul acidului sulfuric se are în vedere reacţia de neutralizare a acestuia cu o bază al cărui echivalent se cunoaşte, în cazul de faţă al hidroxidului de sodiu, al cărui echivalent este 4o.

Pentru această determinare se introduc într-un pahar Erlenmeyer o probă de 2o cm^3 soluţie de acid sulfuric 4% (d=1,o27 g/cm^3). Volumul de acid sulfuric se măsoară cu biureta. Se spală pereţii balonului conic cu apă distilată, aducându-se în final volumul soluţiei la circa 5o cm^3. Se încălzeşte soluţia la 6o-7o°C după care se titrează cu soluţia de hidroxid de sodiu 6% (d=1,o69 g/cm^3) în prezenţă de fenolftaleină până la apariţia culorii slab roz.

Stabilindu-se masa de hidroxid de sodiu care a fost necesară pentru a neutraliza masa de acid sulfuric din cei 2o cm^3 soluţie de acid sulfuric şi cunoscând echivalentul chimic al hidroxidului de sodiu, se determină echivalentul acidului sulfuric.

4.3. Determinarea echivalentului acidului oxalic

Ca şi în cazul anterior, echivalentul acestui acid se stabileşte faţă de hidroxidul de sodiu al cărui echivalent este cunoscut (4o).

Se va introduce în acest sens, ca şi în cazul anterior, 2o cm^3 soluţie de acid oxalic 3% (d=1,o23 g/cm^3) într-un Erlenmeyer. Volumul de acid oxalic se măsoară cu biureta. După diluarea soluţiei la un volum de circa 5o ml, spălând totodată pereţii paharului, soluţia se încalzeşte la 6o-7o°C şi se titrează cu soluţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de hidroxid de sodiu 6% (d=1,069 g/cm^3) în prezenţă de fenolftaleină până la apariţia culorii slab roz.

Determinându-se masa hidroxidului de sodiu folosită pentru neutralizarea masei de acid oxalic din cei 20 cm^3 soluţie, se calculează echivalentul acidului oxalic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. TERMOCHIMIE. EFECTE TERMICE

Variaţiile energiei interne şi ale entalpiei, variaţii care însoţesc procese chimice ireversibile (izocore sau izobare) au loc cu schimb de energie (căldură) cu exteriorul.

Astfel, la unele procese chimice, sistemul cedează căldură vecinătăţii cu formare de produşi de reacţie mai săraci în energie decât reactanţii (cazul proceselor exoterme) iar în cazul altor sisteme acceptă căldură din vecinătate formându-se produşi de reacţie mai bogaţi în energie decât reactanţii (cazul proceselor endoterme).

Cantitatea de căldură care se degajă sau se absoarbe în cursul unui proces se numeşte efect termic.

După natura procesului, efectul termic poate fi: căldură de formare, de reacţie, de hidratare, de dizolvare, de evaporare, de topire.

Cantitatea de căldură eliberată sau consumată în timpul unei reacţii chimice se numeşte căldură de reacţie.

Conform principiului I al termodinamicii:

$$\Delta U = Q + L$$

Pentru o reacţie care se produce la presiune constantă, lucrul mecanic L efectuat de sistem este:

$$L = -p\Delta V$$

deci:

$$U = Q - p\Delta V$$

Marea majoritate a reacţiilor chimice se efectuează la presiunea atmosferică (deci la presiune constantă). De aceea căldura Q degajată sau absorbită în asemenea reacţii este identică cu variaţia entalpiei (ΔH) în cursul reacţiei denumită corect

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

entalpie de reacţie sau căldură de reacţie la presiune constantă.

Deci, în cazul substanţelor lichide sau solide, la care variaţia de volum este neglijabilă ($\Delta V = o$), energia de reacţie (ΔU) se identifică cu entalpia de reacţie (ΔH).

$$\Delta U = \Delta H$$

Dacă în reacţii intervin şi substanţe în stare gazoasă, trebuie luate în considerare şi eventualele variaţii de volum.

Astfel, pentru un sistem care evoluează de la n_1 moli de reactanţi în stare gazoasă, la n_2 moli de produşi de reacţie în stare gazoasă, deci cu o variaţie a numărului de moli $n = n_2 - n_1$, pentru volumul V al unui mol de gaz:

$$\Delta U = \Delta H - pV\Delta n$$

La comportarea de gaz ideal:

$$\Delta U = \Delta H - RT\Delta n$$

In cazul în care reacţia decurge fără variaţie de volum ($\Delta n = o$) şi $\Delta U = \Delta H$.

Entalpia de reacţie ΔH se raportează la o anumită reacţie reprezentată printr-o ecuaţie termochimică decurgând într-un anumit sens, la o temperatură ce trebuie indicată, deoarece ΔH variază cu temperatura. Convenţional căldurile degajate, deci pierdute de sistem, se notează cu semnul minus, iar cele absorbite sau consumate de sistem, cu semnul plus.

Simbolurile: (g), (l) şi (s) se referă la starea gazoasă, lichidă sau solidă în care se găsesc substanţele, iar simbolul (aq) exprimă faptul că substanţa respectivă se găseşte în stare apoasă diluată (şi anume, o diluţie, la care adăugarea de apă să nu mai producă o absorbţie sau degajare de căldură).

Indicii subscrişi lângă ΔH indică temperatura de reacţie.

De exemplu, în cazul reacţiei de neutralizare a soluţiilor diluate de HCl şi NaOH, ecuaţia se scrie:

$$HCl_{(aq)} + NaOH_{(aq)} = NaCl_{(aq)} + H_2O_{(l)} \quad \Delta H_{298K} = -13,7 Kcal.mol^{-1}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Entalpia unei reacţii, ΔH, este dată de diferenţa dintre suma entalpiilor produşilor de reacţie şi suma entalpiilor reacţiilor (măsurate la aceeaşi temperatură şi presiune):

$$\Delta H = \sum H_{produşi} - \sum H_{reactanţi}$$

Cum valorile absolute ale entalpiilor diferitelor substanţe sunt mai greu de determinat, de obicei se recurge la determinarea experimentală a entalpiilor de reacţie.

Reacţiile sunt exoterme în cazul în care entalpia totală a reactanţilor este mai mare decât entalpia totală a produşilor, deci când variaţia de entalpie este mai mică decât zero, deci $\Delta H < o$, şi invers, $\Delta H > o$, în cazul proceselor endoterme.

Diferenţa de entalpie reprezintă căldura de reacţie cedată mediului înconjurător sau absorbită din mediul înconjurător (în cazul proceselor endoterme).

Variaţia de entalpie a sistemului în reacţia de sinteză a unui mol de substanţă din elementele componente o reprezintă căldura de formare. Pentru a obţine mărimi echivalente, compuşii şi elementele din care aceştia se formează sunt consideraţi în condiţii standard (1 atm şi 25°C), convenţional entalpia unui element fiind considerată zero.

Entalpia de formare este o măsură a stabilităţii substanţelor (respectiv a interacţiilor din substanţa respectivă, dintre atomi sau ioni).

Variaţiile de energie care însoţesc reacţiile chimice se datoresc şi ruperii legăturilor dintre atomii sau ionii reactanţilor şi formării de noi legături chimice dintre aceştia.

In general scindarea legăturilor chimice este însoţită de absorbţie de energie, deci un fenomen endoterm iar formarea de legături chimice un fenomen exoterm. In funcţie de predominarea unuia sau altuia dintre efecte reacţiile vor fi exoterme sau endoterme.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Căldura de reacţie la presiune constantă (ΔH) la care au loc cea mai mare parte a reacţiilor chimice, se măsoară cu un calorimetru deschis, pentru ca presiunea să fie menţinută constantă.

Măsurătorile calorimetrice au la bază determinarea variaţiilor de temperatură a sistemelor cercetate în calorimetre cu o manta care nu permite schimbul de căldură (calorimetre adiabatice).

5.1. Constanta calorimetrului

La introducerea unui corp cald în apa aflată într-un calorimetru căldura acestuia este preluată nu numai de apă ci şi de vasul calorimetric, agitator şi termometru.

Acest fapt necesită stabilirea capacităţii calorice a sistemului calorimetric, cunoscut sub denumirea de constanta calorimetrului (K) sau echivalentul în apă al calorimetrului.

Constanta calorimetrului, care se determină în mod obişnuit experimental, corespunde sumei produselor dintre masele şi căldurile specifice ale tuturor componentelor sistemului calorimetric.

5.1.1. Determinarea constantei calorimetrului

In calorimetrul respectiv se introduc 50 cm^3 de apă distilată, căreia i se măsoară temperatura ($t_1{}^oC$) la circa 2-3 minute după ce a fost introdusă în calorimetru. Peste apa aflată la temperatura t_1 în calorimetru se introduc bruse 30 cm^3 apă distilată încălzită la temperatura $t_2{}^oC$ (de circa 90°C). Se agită conţinutul calorimetrului şi se citeşte temperatura (cu acelaşi termometru) din minut în minut până ce se stabileşte temperatura cea mai mare, t_3, la care a ajuns sistemul.

Căldura cedată de cei 30 cm^3 de apă distilată, $30(t_2-t_1)$ a fost preluată de (50+K) grame de apă (K este echivalentul în apă al calorimetrului, respectiv constanta calorimetrului) având loc o ridicare a temperaturii întregului sistem cu $(t_3-t_1)^oC$.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Considerând căldura specifică, exprimată în calorii şi densitatea apei egală cu unitatea, se poate scrie:

$$3o(t_2-t_1) = (t_3-t_1)(5o+K)$$

de unde se scoate valoarea lui K.

5.2. Determinarea căldurii de dizolvare şi hidratare

Căldura de dizolvare reprezintă căldura care se degajă sau se absoarbe la dizolvarea unei substanţe.

Procesul de dizolvare este endoterm când energia consumată pentru desprinderea ionilor sau moleculelor din reţea este mai mare decât energia eliberată în interacţiunile moleculelor sau ionilor cu dizolvantul şi este exoterm când energia consumată pentru desprinderea ionilor sau moleculelor din reţea este mai mică decât energia eliberată la interacţia ionilor sau moleculelor cu dizolvantul.

In lucrarea de faţă se va determina căldura molară de dizolvare şi de hidratare a sulfatului de cupru (căldura degajată la dizolvarea unui mol de substanţă).

In acest scop se va determina iniţial efectul termic al reacţiei de dizolvare al sulfatului de cupru anhidru care este dat de suma dintre căldura de hidratare a sulfatului de cupru şi cea de dizolvare a sulfatului de cupru hidratat cu cinci molecule de apă. Determinarea ulterioară a efectului termic al reacţiei de dizolvare al sulfatului de cupru hidratat permite stabilirea căldurii de hidratare.

In calorimetrul căruia i s-a determinat constanta calorimetrică, se introduc 75 cm^3 apă distilată. Se notează temperatura rămasă constantă pentru apa distilată (t_1 °C).

Peste apa din calorimetru se adaugă o cantitate determinată de circa 2,5 g sulfat de cupru anhidru (măsurată cu precizie la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

balanţa analitică). După agitarea conţinutului calorimetrului (în vederea accelerării procesului de dizolvare) se citeşte temperatura acestuia (din 3o în 3o de secunde) până când rămâne constantă la t_2°C.

Considerând căldura specifică a soluţiei obţinute egală cu unitatea, exprimată în calorii, şi ţinând cont că masa m_1 a soluţiei este dată de suma dintre masa apei (75 g) şi masa sulfatului de cupru anhidru introdus cât şi de constanta calorimetrului din relaţia calorimetrică:

$$q_1 = m_1 o(t_2-t_1) + K(t_2-t_1)$$

se determină suma căldurii de hidratare şi dizolvare pentru cantitatea de sulfat de cupru anhidru introdusă. Raportând valoarea lui q_1 la mol se obţine suma căldurilor molare de hidratare a sulfatului de cupru anhidru şi de dizolvare a sulfatului de cupru pentahidratat.

Determinând efectul termic al procesului de dizolvare al sulfatului de cupru pentahidratat şi calculând căldura molară de dizolvare q_2, se determină căldura molară de hidratare (q_1-q_2).

In acest sens se repetă operaţia de mai sus cu o cantitate de circa 3 g de sulfat de cupru pentahidratat. Se notează asemănător temperatura (din 3o în 3o de secunde) până când aceasta rămâne constantă, t_2'. Ţinând cont de temperatura iniţială t_1' a celor 75 cm^3 apă distilată, de masa m_2 a soluţiei şi valoarea constantei calorimetrului, din relaţia calorimetrică:

$$q_2 = m_2 o(t_2'-t_1') + (t_2'-t_1')K$$

se determină căldura de dizolvare pentru cantitatea de sulfat de cupru pentahidratat luat în lucru. Valoarea lui q_2 se raportează la un mol de sulfat de cupru pentahidratat, obţinându-se căldura molară de dizolvare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.3. Determinarea căldurii de neutralizare

Intr-un vas calorimetric (cu constanta calorimetrică K cunoscută) se introduc 50 cm^3 soluţie HCl 0,5 n şi în alt calorimetru 50 cm^3 soluţie NaOH 0,5 n. Se notează temperatura soluţiei de hidroxid de sodiu (t_1) şi a celei de acid clorhidric (t_2).

Soluţia de hidroxid de sodiu aflată la t_1 °C se toarnă peste soluţia de acid clorhidric aflată la t_2 °C. Se agită, după care se determină temperatura maximă t_3 obţinută în urma reacţiei de neutralizare.

Cantitatea de căldură care se degajă în această reacţie de neutralizare se calculează cu relaţia calorimetrică:

$$q = (t_3-t_1)50 + (t_3-t_2)(50+K)$$

în care căldurile specifice ale celor două soluţii sunt considerate egale cu unitatea.

Raportându-se valoarea lui q la un mol de acid (sau de bază) se va calcula căldura molară de neutralizare (ΔH).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. CINETICA CHIMICA

Termodinamica chimică care studiază variaţia energiei sistemelor chimice în cursul transformărilor lor, nu dă informaţii despre viteza de reacţie şi nici asupra naturii transformărilor.

Cinetica chimică, în sensul restrâns al cuvântului, studiază viteza reacţiilor chimice. Cunoaşterea vitezei reacţiilor chimice, în anumite condiţii date, este esenţială pentru descrierea lor. Sunt reacţii termodinamic posibile care decurg cu viteze atât de mici încât îşi pierd din importanţă. Multe substanţe sau amestecuri de substanţe sunt practic inerte chimic faţă de transformări posibile termodinamic. Această inerţie chimică are în multe cazuri o importanţă deosebită. Astfel numeroase substanţe cum ar fi combustibilii, elementele şi multe alte substanţe organice, pot fi conservate în contact cu oxigenul din aer numai datorită inerţiei moleculelor lor. Dacă starea de echilibru a interacţiei multora din aceste substanţe cu oxigenul din aer s-ar stabili repede, viaţa pe planetă ar fi imposibilă.

Unele reacţii au loc cu viteze foarte mari, practic fiind instantanee (reacţiile dintre ioni, reacţiile dintre acizii şi bazele obişnuite şi unele reacţii la temperaturi foarte mari). Alte reacţii decurg cu viteză mică, măsurabilă (reacţii în care se desfac sau se refac covalenţe). Inerţia chimică a moleculelor este de fapt o inerţie a legăturilor covalente care unesc atomii în moleculă şi depinde de structura moleculelor.

Studiul vitezelor de reacţie a arătat că multe reacţii chimice nu sunt riguros reprezentate prin ecuaţiile chimice obişnuite. Acestea din urmă, în multe cazuri, exprimă decât raportul stoechiometric între starea iniţială şi cea finală a moleculelor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

care reacţionează. Cele mai multe reacţii chimice sunt procese complicate, decurgând în mai multe etape consecutive, aşa numitele reacţii elementare, cu apariţia unor intermediari. Cunoaşterea etapelor intermediare pe care le parcurge un sistem într-o transformare chimică, constituie ceea ce se numeşte mecanism de reacţie, ce se poate stabili şi pe baza studiului vitezelor de reacţie.

Viteza de reacţie

Se numeşte viteză de reacţie, v, descreşterea concentraţiei molare, c, a reactanţilor în unitatea de timp, t, dată de valoarea limită a raportului: cantitatea de reactanţi consumaţi/timp, derivata în raport cu timpul a concentraţiei descrescânde:

$$v = -\frac{dc}{dt}$$

sau, ceea ce este acelaşi lucru, derivata concentraţiei crescânde, x, a unuia dintre produşi în raport cu timpul:

$$v = \frac{dx}{dt} = -\frac{dc}{dt}$$

Această definiţie are la bază faptul că viteza de reacţie este proporţională cu frecvenţa ciocnirilor dintre molecule, care la rândul ei este proporţională cu concentraţia reactanţilor.

Viteza variind cu temperatura trebuie măsurată la o temperatură constantă.

Ordin de reacţie

- Reacţii de ordinul I, sunt reacţiile cele mai simple la care participă un singur reactant:

$$A \longrightarrow \text{produşi}$$

In acest caz ecuaţia cinetică este:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = k_1 \cdot c_A$$

- Reacţii de ordinul II, adică reacţiile între două mole-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cule:

$$A + B \longrightarrow \text{produşi}$$

In aceste reacţii descreşterea concentraţiei lui A fiind egală cu descreşterea concentraţiei lui B (la interacţia unui mol din A cu un mol din B), ecuaţia cinetică este:

$$v = -\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dc_B}{dt} = k_2 \cdot c_A \cdot c_B$$

Pentru $c_A = c_B = c$, ecuaţia devine:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_2 c^2$$

- Ecuaţiile cinetice pentru reacţii de ordin superior se deduc în mod similar.

Constanta de viteză

Constanta de proporţionalitate din ecuaţiile cinetice de mai sus este numită viteză specifică sau constantă de viteză.

Constanta de viteză reprezintă viteza reacţiei pentru cazul în care concentraţia fiecărui reactant este egală cu unitatea.

Fiind independentă de concentraţie, constanta de viteză, k, este o proprietate constantă şi o caracteristică a reacţiei servind la determinarea ordinului de reacţie.

In acest sens se calculează expresia constantei, prin integrarea ecuaţiilor cinetice. Se calculează apoi valorile constantei la diferite intervale de timp, pentru a stabili pentru care din ecuaţiile integrate k este constant. Dacă obţinem valori constante pentru k_1 reacţia este de ordinul I şi de ordinul II pentru valori constante ale lui k_2 etc.

Reacţii de ordinul I

Pentru a integra ecuaţia cinetică de ordinul I se notează cu a concentraţia iniţială în mol/litru a substanţei A şi cu x numărul de moli de substanţă A care a reacţionat, obţinând concentraţia reactantului A, rămas nereacţionat la timpul t, de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

a-x şi ecuaţia cinetică:

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k_1(a-x)$$

sau

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a-x)$$

Integrând obţinem:

$$k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x} \qquad \left[t^{-1}\right]$$

sau trecând la logaritm zecimal:

$$k_1 = \frac{2,303}{t} \log \frac{a}{a-x} \qquad \left[t^{-1}\right]$$

unde t este timpul măsurat în secunde, minute sau ore.

Cum a/a-x, raportul concentraţiilor este un număr fără dimensiuni, este independent de unităţile în care sunt exprimate concentraţiile. Mai mult, în locul concentraţiilor se pot introduce orice mărimi determinate experimental care sunt proporţionale cu concentraţiile, ca de exemplu: volumul de reactant folosit la titrare, intensitatea unei linii spectrale, indicele de refracţie etc.

O proprietate caracteristică a reacţiilor de ordinul I este că timpul în care reacţionează o anumită fracţie din cantitatea iniţială este o constantă a reacţiei independentă de concentraţia iniţială.

Uzual se determină timpul în care se consumă jumătate din cantitatea de reactant, constanta cunoscută sub numele de timp de înjumătăţire ($t_{1/2}$).

Valoarea acestuia se poate obţine introducând în relaţia de mai sus x = a/2 când se obţine:

$$k_1 = \frac{2,303}{t_{1/2}} \log 2 = \frac{0,693}{t_{1/2}}$$

Cunoscând deci valoarea timpului de înjumătăţire ($t_{1/2}$) se poate calcula, în acest caz, uşor, valoarea lui k_1.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reacţii de ordinul II

In mod similar, pentru a integra ecuaţia cinetică de ordinul II vom nota cu a şi b concentraţiile iniţiale, în moli/litru, de A şi B şi cu x concentraţia de A sau B care a reacţionat după timpul t, la care concentraţia reactantului A devine a-x iar a reactantului B, b-x. In acest caz ecuaţia cinetică obţinută, prin integrare conduce la expresia lui k_2:

$$k_2 = \frac{1}{t(b-a)} \ln \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \qquad \left[\text{conc.}^{-1}.\text{timp}^{-1}\right]$$

sau trecând la logaritmi zecimali obţinem:

$$k_2 = \frac{2,303}{t(b-a)} \log \frac{a(b-x)}{b(a-x)} \qquad \left[\text{conc.}^{-1}.\text{timp}^{-1}\right]$$

In cazul în care cele două molecule sunt identice sau în cazul în care concentraţiile celor doi reactanţi sunt egale ($c_A = c_B = a$) obţinem:

$$k_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)} \qquad \left[\text{conc.}^{-1}.\text{timp}^{-1}\right]$$

Valoarea constantei de viteză de ordinul II (k_2) spre deosebire de valoarea constantei de viteză de ordinul I (k_1) depinde de unităţile în care sunt exprimate concentraţiile.

Reacţii de ordin superior

In aceste cazuri se folosesc metode similare pentru determinarea constantelor de viteză.

Molecularitate şi ordin de reacţie

Ecuaţiile chimice (ecuaţiile stoechiometrice) care descriu un proces chimic ne informează despre natura, cantităţile de reactanţi şi produşi de reacţie.

Studiul cinetic al reacţiilor chimice, în special determinarea ordinului de reacţie, constituie un prim pas spre cunoaşterea mecanismului de reacţie, a intimităţii acestui proces.

Astfel, de exemplu, într-o reacţie în care:

$$A + B \longrightarrow \text{produşi}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se poate presupune cu foarte mare probabilitate că această reacţie considerată de ordinul II are loc prin ciocnirea bimoleculară a unei molecule A cu o moleculă B. In acest sens la începutul studiilor cinetice, s-a crezut că ordinul de reacţie este egal cu molecularitatea reacţiei, adică cu numărul de molecule ce conduc la desfăşurarea acestei reacţii.

Intr-o reacţie:

$$aA + bB \longrightarrow \text{produşi}$$

în care a şi b sunt coeficienţii stoechiometrici ai reactanţilor A şi B, viteza de reacţie va fi dată de relaţia:

$$v = k[A]^{n_A}.[B]^{n_B}$$

unde [A] şi [B] sunt concentraţiile molare ale lui A şi B, n_A şi n_B puterile la care apar concentraţiile molare ale lui A şi B definite ca ordine parţiale de reacţie (faţă de componentul A sau B). Ordinul total de reacţie se obţine însumând ordinele parţiale $n_A + n_B = n$.

Ordinele parţiale de reacţie n_A şi n_B diferă uneori de coeficienţii stoechiometrici a şi b.

Suma coeficienţilor a+b = m reprezintă molecularitatea reacţiei.

Aceste două mărimi: ordin de reacţie şi molecularitate coincid numai în cazurile reacţiilor elementare foarte simple.

Multe reacţii chimice nu sunt procese simple ci sunt o succesiune de mai multe reacţii elementare consecutive, în care produsul primei reacţii elementare este un reactant în cea de a doua etc. Intre reactanţi şi produşii de reacţie apar în cele mai multe cazuri intermediari, care uneori sunt izolabili, dar de cele mai multe ori sunt specii chimice instabile, presupuse, şi chiar dovedite printr-o complexitate de metode.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reacţiile elementare care definesc reacţia finală, pot avea viteze diferite şi pot fi de ordine diferite. Reacţia elementară care va avea viteza cea mai mică şi care va determina viteza globală a procesului este numită de aceea reacţie determinantă de viteză.

Când un proces cuprinde o succesiune de mai multe reacţii elementare, fiecare cu viteza sa şi ordinul său de reacţie, ecuaţia globală a întregului proces este rezultanta cineticilor particulare ale tuturor reacţiilor elementare. Se explică astfel faptul că ecuaţiile cinetice ale mai multor procese chimice nu se încadrează în schema simplă a ecuaţiilor de ordinul I, II, III ş.a.m.d. valabile numai pentru reacţii elementare.

Studiul cinetic al reacţiilor chimice a permis elaborarea unor concluzii privitoare la natura intermediarilor instabili sau stabili care intervin în procesele chimice studiate, deci practic stabilirea unui foarte probabil mecanism de reacţie.

Determinarea experimentală a ordinului de reacţie pentru reacţia de hidroliză a acetatului de metil (sau acetatului de etil) în mediu bazic, cu hidroxid de sodiu

Pentru a determina ordinul acestei reacţii se va determina experimental valoarea numerică a constantei de viteză şi se va stabili pentru ce ecuaţie cinetică integrală valorile rămân constante. Ecuaţia cinetică pentru care se menţine aceeaşi valoare a constantei de viteză ne va da ordinul de reacţie.

Metoda constă în esenţă în determinarea valorii x a numărului de moli care au reacţionat, concentraţiile a şi b fiind cunoscute, prin prepararea unor soluţii de molaritate rigurosă.

In acest sens se vor prepara 5oo ml soluţie acetat de metil (d_4^{2o} = o,928) de concentraţie $5.1o^{-3}$ M şi 5oo ml soluţie de hidroxid de sodiu $1o.1o^{-3}$ M căreia i se stabileşte, după preparare,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

prin titrare cu acid sulfuric o,ol n (cu titrul cunoscut) molaritatea exactă (vezi cap.soluţii).

Cele două soluţii termostatate la 25°C se amestecă într-un balon cotat de 1 litru socotind momentul amestecării ca timpul zero.

Din acest balon cotat se scot, cu pipeta, probe de 2o cm^3 la diferite intervale de timp şi se titrează în prezenţă de indicator (metilorange sau fenolftaleină) hidroxidul de sodiu rămas nereacţionat, cu o soluţie de H_2SO_4 o,ol n cu titrul cunoscut.

Descreşterea concentraţiei molare a NaOH corespunde concentraţiei x, în moli, de acetat de metil reacţionat. Se vor efectua mai multe determinări care vor fi trecute în tabelul următor:

t timp minute	b-x NaOH titrat mol/l	x ester reacţionat la timpul t mol/l	a-x ester nereacţionat la timpul t	k calculat după ecuaţia reacţiei de ordinul II
o				
5				
1o				
2o				
4o				
6o				
12o				
15o				

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7. SOLUTII

Soluţiile sunt amestecuri omogene, formate din două sau mai multe substanţe ale căror proprietăţi variază în mod continuu odată cu raportul dintre componenţi.

Din punct de vedere al stării de agregare se disting amestecuri omogene lichide, solide şi gazoase. Dintre amestecurile disperse, o importanţă deosebită prezintă cele în care mediul de dispersie este lichid, deosebindu-se:

- soluţie de gaz în lichid;
- soluţie de lichid în lichid;
- soluţie de solid în lichid.

In orice soluţie se disting două componente principale: substanţa dizolvată numită solvat sau dizolvat şi dizolvantul sau solventul în masa căruia este dispersat în mod uniform solvatul (cel mai uzual solvent este apa).

Raportul dintre cantitatea de solvent şi solvat într-o soluţie se exprimă prin concentraţie. Concentraţia soluţiilor ne indică cantitatea de substanţă dizolvată într-o anumită cantitate de soluţie sau dizolvant.

Concentraţia soluţiilor se exprimă prin mai multe moduri:

- Concentraţia procentuală (%), ne indică cantitatea, în grame, de substanţă dizolvată ce este conţinută în 100 g soluţie respectiv:

$$C\% = \frac{m_d}{m_s} \cdot 100$$

unde: m_d = masa substanţei dizolvate;

m_s = masa soluţiei.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

- Concentraţia molară (molaritatea - m), ne indică numărul de moli de substanţă dizolvată (solut) conţinuţi într-un litru de soluţie, respectiv:

$$m = \frac{m_d}{Mv}$$

unde m_d este masa de solut de masă moleculară M dizolvată în v litri soluţie.

- Concentraţia normală (normalitatea - n), ne indică numărul de echivalenţi gram (vali) de solut conţinuţi într-un litru de soluţie, respectiv:

$$n = \frac{m_d}{E.v}$$

- Concentraţia molală (molalitatea - m_1), ne indică numărul de moli de substanţă dizolvată în 1000 g solvent, respectiv:

$$m_1 = \frac{m_d.1000}{M.m_s}$$

unde m_d este masa de solut cu masa moleculară M dizolvate în m_s grame de solvent.

In afară de aceste moduri de exprimare a concentraţiei, în practica de laborator se foloseşte, în acelaşi scop şi noţiunea de titrul soluţiei. Titrul unei soluţii reprezintă cantitatea de substanţă (în grame) conţinută în 1 cm^3 de soluţie.

7.1. Prepararea soluţiilor

Prepararea unei soluţii se poate face în mai multe moduri:

- dintr-o probă cântărită de substanţă şi apă;
- dintr-o soluţie de o anumită concentraţie şi apă;
- din două soluţii de concentraţii diferite.

Soluţiile obţinute dintr-o probă cântărită de substanţă solidă, pot fi soluţii etalon şi soluţii aproximative. Soluţiile etalon sunt acelea pentru a căror preparare se foloseşte substanţe

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

foarte pure şi nealterabile în contact cu aerul (de exemplu soluţiile de acid oxalic). Titrul lor corespunde valorii teoretice.

In cazul soluţiilor aproximative, titrul se determină experimental cu ajutorul soluţiilor etalon. Numărul care ne indică de câte ori o soluţie este mai concentrată sau mai diluată decât soluţia de concentraţie exactă, se numeşte factorul (f) soluţiei

$$F = \frac{T_{exp}}{T_{teor}}$$

Din definiţia factorului rezultă că în cazul soluţiilor etalon valoarea acestuia este 1.

Factorul unei soluţii se determină fie prin raportul T_{exp}/T_{teor} fie din relaţia:

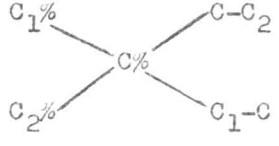
$$V_A \cdot F_A = V_B \cdot F_B$$

unde V_A, F_A sunt numărul şi factorul soluţiei aproximative iar V_B şi F_B sunt volumul şi factorul soluţiei etalon.

In cazul soluţiilor obţinute prin diluare sau prin amestecarea soluţiilor de diverse concentraţii, calculul cantităţilor de soluţie necesare se face cu ajutorul regulii amestecurilor.

Presupunem că avem la dispoziţie două soluţii, 1 şi 2, de concentraţii $C_1\%$ şi $C_2\%$ din care vrem să preparăm o anumită cantitate de soluţie de concentraţie intermediară C% ($C_1\% > C\% > C_2\%$).

Se aplică regula amestecurilor care pentru cazul luat în discuţie se reduce la o schemă simplă ce permite rezolvarea directă a calculului, determinându-se masa fiecărei soluţii necesare obţinerii soluţiei de concentraţie C%. Astfel, $(C-C_2)$ reprezintă părţi (în greutate) din soluţia de concentraţie $C_1\%$ ce trebuiesc amestecate cu (C_1-C) părţi în greutate din soluţia de concentraţie $C_2\%$ pentru a obţine o soluţie de concentraţie C%. Pentru a stabili volumele soluţiilor de concentraţie



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C_1% şi C_2% necesare, se împart masele $(C-C_2)$ şi (C_1-C) la densităţile soluţiilor respective.

Această regulă se aplică şi în cazul amestecării unei soluţii cu apă (când în locul valorii lui C_2% se pune zero) cât şi în cazul amestecării soluţiilor a căror concentraţie este exprimată ca normalitate sau molaritate cu condiţia ca toate concentraţiile introduse în schemă să fie exprimate în acelaşi mod.

7.1.1. Prepararea soluţiei de sulfat de cupru 4,1%

Se calculează cantitatea de sulfat de cupru cristalizat cu cinci molecule de apă necesară pentru a prepara 60 g soluţie de sulfat de cupru 4,1%. Se cântăreşte sulfatul de cupru cristalizat cu cinci molecule de apă, la balanţa analitică, iar apa distilată necesară se măsoară cu cilindrul gradat. Soluţia se prepară într-un pahar Berzelius (se amestecă cu bagheta). Soluţia preparată se introduce în sticla de reactivi.

7.1.2. Prepararea soluţiei decinormale de hidroxid de sodiu

Se calculează cantitatea de hidroxid de sodiu necesară pentru a prepara 200 cm^3 soluţie 0,1 n hidroxid de sodiu (sau 250 cm^3 - în funcţie de volumul balonului cotat). Intrucât hidroxidul de sodiu nu este o titrosubstanţă (se carbonatează şi absoarbe apa din aer), soluţia care se va prepara va fi aproximativ 0,1 n. Normalitatea ei exactă se va determina ulterior prin stabilirea experimentală a titrului şi factorului pentru această soluţie.

Hidroxidul de sodiu necesar preparării soluţiei se cântăreşte pe sticlă de ceas, la balanţa farmaceutică şi se va introduce în balonul cotat respectiv.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.1.3. Prepararea soluţiei decinormale de acid sulfuric

Pentru prepararea soluţiei decinormale de acid sulfuric se va calcula volumul de acid sulfuric de concentraţie 96% ($d=1,84\ g/cm^3$) necesar pentru a prepara 2o cm^3 soluţie o,1 n acid sulfuric (sau 25o cm^3, în funcţie de volumul balonului cotat).

Se introduce apă distilată în balonul cotat (jumătate din volum) şi se adaugă cu picătura şi agitând continuu volumul de acid sulfuric necesar, după care se aduce cu apă distilată până la cotă.

Intrucât acidul sulfuric nu este o titrosubstanţă, soluţiei preparate (aproximativ o,1 n) urmează să i se determine normalitatea, respectiv titrul şi factorul.

7.2. Determinarea concentraţiei (titrului) unor soluţii de acizi şi baze

Determinarea concentraţiei unei soluţii se face comod şi rapid cu ajutorul analizei volumetrice.

Prin analiză volumetrică se determină volumul de reactiv B consumat de substanţa analizată A într-o reacţie chimică dată (de neutralizare, oxido-reducere sau precipitare).

Reactivul, de concentraţie exact cunoscută, este adăugat în cantitatea strict necesară pentru reacţia care are loc. In acest mod, pe baza ecuaţiei chimice, din volumul de reactiv B se determină cantitatea de substanţă A.

Stabilirea sfârşitului reacţiei (punctului de echivalenţă) se determină practic cu ajutorul indicatorilor. Indicatorii sunt substanţe care îşi modifică brusc culoarea la adăugarea în plus a celei mai mici cantităţi de reactiv.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.2.1. Determinarea concentraţiei (titrului) soluţiei decinormale de hidroxid de sodiu

Stabilirea titrului soluţiei o,1 n de hidroxid de sodiu se poate face folosind ca titrosubstanţă acidul oxalic solid. Se cântăreşte cu precizie, la balanţa analitică, circa o,2 g acid oxalic cristalizat cu două molecule de apă şi se introduce într-un pahar conic (Erlenmeyer) de 25o cm^3. Se dizolvă în 4o-5o cm^3 apă distilată, proaspăt fiartă. După răcirea soluţiei se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină şi se titrează cu soluţia decinormală (preparată anterior) până la apariţia coloraţiei slab roz. Se repetă operaţia de titrare până când diferenţa între rezultate este de ordinul a o,o5 cm^3.

Biureta cu care se măsoară volumul soluţiei de hidroxid de sodiu trebuie să prezinte un sistem de opturare cu clemă Mohr. Înaintea introducerii soluţiei de hidroxid de sodiu o,1 n, ea trebuie spălată şi clătită final cu soluţia ce urmează a fi introdusă în ea.

Presupunând că pentru neutralizarea a m_1 grame de acid oxalic cristalizat cu două molecule de apă (cântărit cu precizie la a 4-a zecimală) s-au folosit V_1 cm^3 soluţie de NaOH o,1 n şi ştiind că:

$$E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot E_{NaOH}$$

$$m_1 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot T_1 \cdot V_1$$

se determină titrul T_1 al soluţiei de hidroxid de sodiu o,1 n:

$$T_1 = \frac{m_1 \cdot E_{NaOH}}{E_{H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \cdot V_1} = \frac{4o.oo5.m_1}{63,o34.V_1}$$

Factorul (F) soluţiei se determină prin raportul:

$$F_1 = \frac{T_1}{T_{teor}}$$

unde T_{teor} = o,oo4o g/cm^3.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

7.2.2. Determinarea concentraţiei (titrului) soluţiei decinormale de acid sulfuric

Se foloseşte soluţia decinormală de hidroxid de sodiu căreia i s-a determinat titrul şi factorul. In acest sens se măsoară, cu biureta, 2o cm^3 soluţie de hidroxid de sodiu decinormală care se introduc într-un pahar cu pereţi conici (Erlenmeyer). Se diluează cu apă distilată (spălând totodată pereţii paharului conic). Se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină şi se titrează cu soluţia de acid sulfuric o,1 n până la incolor.

Se repetă operaţia de titrare până când diferenţa între rezultate este de ordinul a o,o5 cm^3.

Calcularea titrului şi factorului soluţiei de acid sulfuric o,1 n se face printr-un raţionament analog:

$$E_{H_2SO_4} \quad \cdots\cdots \quad E_{NaOH}$$

$$x \text{ g } H_2SO_4 \quad \cdots\cdots \quad V_{NaOH} \cdot T_{NaOH}$$

de unde:

$$x = \frac{2o \cdot T_1 \cdot 49}{4o,oo5}$$

Titrarea celor 2o cm^3 soluţie decinormală de hidroxid de sodiu făcându-se cu V_2 cm^3 soluţie o,1 n de acid sulfuric, titrul T_2 al acidului sulfuric va fi:

$$T_2 = \frac{x}{V_2} \qquad \text{iar factorul} \quad F_2 = \frac{T_2}{T_{teor}}$$

unde T_{teor} = o,oo49 g/cm^3.

Factorul şi respectiv titrul se poate stabili şi pe baza relaţiei:

$$V_{NaOH} \cdot F_{NaOH} = V_{H_2SO_4} \cdot F_{H_2SO_4}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

8. POLARIZATIA (POLARIZAREA) IONILOR

Din valoarea coeficientului de ionicitate i% s-a stabilit că nu există compuşi care să prezinte legături pur ionice. Astfel, pentru fluorura de cesiu (formată din elementul cel mai electropozitiv, cesiul şi elementul cel mai electronegativ, fluorul), coeficientul de ionicitate atinge abia valoarea de 92,5% ceea ce ne indică că nici în acest caz interacţia nu este exclusiv ionică.

Faptul că distanţele interionice, stabilite experimental, erau mai mici decât suma razelor cation-anion, practic la toţi compuşii ionici, a determinat să se ia în considerare existenţa unui fenomen de deformare reciprocă a învelişurilor electronice ale ionilor. Acest fenomen, numit polarizare (sau polarizaţie), are ca urmare o oarecare întrepătrundere a învelişurilor electronice ale anionilor cu cele ale cationilor. Apare astfel o suprapunere parţială a orbitalilor atomici ai ionilor aflaţi în interacţie electronică şi transformare parţială a legăturii ionilor în legătura covalentă. Fenomenul a permis explicarea unei serii de proprietăţi luându-se în considerare următoarele aprecieri şi regularităţi:

- deformarea anionilor este cu atât mai pronunţată cu cât ionii sunt mai voluminoşi şi cu cât sarcina negativă este mai mare;

- acţiunea polarizantă (de deformare) este cu atât mai mare cu cât sarcina ionilor pozitivi este mai mare şi raza mai mică;

- în condiţii de sarcină şi rază identică, acţiunea polarizantă este dependentă de natura stratului electronic exterior crescând în ordinea: ioni cu înveliş de 8 electroni (Na^+, K^+),

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ioni cu înveliş incomplet, corespunzător trecerii de la 8 la 18 electroni (Mg^{2+}, Fe^{3+} etc.), ioni cu înveliş exterior de 18 electroni (Ag^{+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}). O acţiune similară, cu ioni ce au configuraţie de 18 electroni, o prezintă şi ionii cu configuraţie electronică exterioară de 2 electroni (Li^{+}) şi 18+2 electroni (Sn^{2+}, Bi^{3+});

- în acţiunea reciprocă, a doi ioni cu sarcini cu semne contrare, aceştia se deformează în anumite limite reciproc. Cum acţiunea polarizantă a anionului este în general neînsemnată iar deformabilitatea cationilor este foarte mică, acţiunea polarizantă a anionului asupra cationului se neglijează, luându-se în considerare numai acţiunea polarizantă a cationului asupra anionului.

Combinarea unei acţiuni polarizante puternice a unui cation cu o deformare uşoară a anionului influenţează în mare măsură proprietăţile compuşilor.

Raportele faţă de acest fenomen de polarizare au permis explicarea calitativă a unei game largi de proprietăţi şi fenomene.

Influenţa polarizaţiei ionilor asupra solubilităţii, stabilităţii şi culorii compuşilor

Pentru derivaţii cationilor cu înveliş de 18 şi 18+2 electroni, cu acţiune de polarizare pronunţată, cu anioni uşor deformabili, existenţa culorii este o caracteristică alături de aceea de a fi compuşi cu solubilitate redusă sau foarte redusă (în funcţie de scăderea gradului de ionicitate al legăturilor).

Scăderea solubilităţii şi intensificarea culorii compuşilor se amplifică pentru o acţiune de polarizare identică, cu creşterea deformabilităţii anionului. Astfel, dacă oxizii unor cationi, cu acţiune polarizantă, sunt coloraţi, sulfurile lor vor

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

vor fi colorate mai intens (de exemplu: dacă HgO prezintă o modificaţie galbenă şi una roşie, HgS este neagră). Acelaşi efect se constată şi în cazul hidroxizilor şi oxizilor aceluiaşi element (alcărui cation are acţiune polarizantă semnificativă). Ionul de hidroxil (HO^-) este mai puţin deformabil ca O^{2-} datorită acţiunii de contrapolarizare a H^+ asupra O^{2-}, care (fără învelişş electronic) pătrunde practic în învelişul electronic al O^{2-} determinând o scădere a deformabilităţii acestui ion (HO^-). Ca urmare, este de aşteptat ca hidroxizii unor astfel de elemente să prezinte nuanţe ale culorii mai deschise decât oxizii lor (astfel, în timp ce $Fe(OH)_3$ este roşu-brun, Fe_2O_3 este negru, AgOH este alb, în timp ce Ag_2O este negru etc.).

Aprecierea culorii unei combinaţii nu se poate face în toate cazurile după culoarea ionilor individuali în soluţie. La formarea unor combinaţii între ionii incolori sau coloraţi, pot apărea schimbări sub efectul noilor ioni cu care interacţionează, aşa cum se va observa şi în experienţele ce vor fi efectuate în cadrul acestei lucrări.

I. <u>Acţiunea cationilor asupra aceluiaşi anion uşor deformabil</u>

<u>Experienţa 1</u>

Se introduc în patru eprubete câte 2 ml soluţie de: NaCl, KCl, $AgNO_3$, $HgCl_2$. Peste aceste soluţii se adaugă 2-3 ml soluţie KI. In eprubetele care au conţinut azotat de argint şi clorură mercurică, se va observa apariţia de compuşi insolubili (sub formă de precipitate).

Pe baza ecuaţiilor reacţiilor chimice cât şi a configuraţiei electronice a cationilor, se vor interpreta fenomenele observate.

<u>Experienţa 2</u>

In două eprubete se introduc câte 2 ml cromat de sodiu (Na_2CrO_4). Peste aceste soluţii se vor adăuga 2 ml de soluţie

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

KCl - în prima şi 2 ml soluţie $AgNO_3$ - în a doua eprubetă.

Ţinând cont de ecuaţiile reacţiilor chimice şi de configuraţia electronică a cationilor, se vor interpreta observaţiile experimentale.

Experienţa 3

Intr-o eprubetă se introduc 3 ml soluţie $Pb(CH_3COO)_2$ iar în altă eprubetă 3 ml soluţie KI. Se adaugă soluţie de KI peste soluţia de $Pb(CH_3COO)_2$. Se vor scrie ecuaţiile chimice ale reacţiei observate şi se vor interpreta ţinând cont de configuraţia electronică a acestor doi cationi.

Experienţa 4

Precipitatul obţinut în experienţa 3 se filtrează pe hârtie normală. Acest precipitat, după uscare, se introduce într-un pahar Berzelius de 150 ml peste care se adaugă circa 10 ml apă. Se încălzeşte paharul pe sită de asbest. Se va interpreta fenomenul observat.

Experienţa 5

Intr-o eprubetă se introduc 2 ml soluţie de $Fe(NO_3)_2$ sau altă sare a Fe(II) iar în alta 2 ml soluţie de $AgNO_3$. Se adaugă în fiecare eprubetă 3 ml soluţie de NaOH. Pe baza ecuaţiilor reacţiilor chimice şi a configuraţiilor electronice a celor doi cationi, se vor interpreta fenomenele observate.

II. Acţiunea unor cationi cu efecte polarizante puternic asupra unor anioni cu deformabilitate dificilă

Experienţa 1

In trei eprubete se introduc câte 2 ml soluţie de $AgNO_3$ şi se adaugă în fiecare câte 2-3 ml soluţie de: NaCl (în prima eprubetă), KBr (în a doua eprubetă) şi KI (în a treia eprubetă). Pe baza configuraţiei electronice a Ag^+ şi a anionilor, ţinând cont de variaţia razelor ionice în grupele principale şi de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ecuaţiile reacţiilor chimice, să se interpreteze fenomenul observat, legat de solubilitatea şi culoarea compuşilor obţinuţi.

Experienţa 2

Se introduce în două eprubete soluţie de $Pb(CH_3COO)_2$ peste care se adaugă, în prima eprubetă o soluţie de NaOH (până la pH = 7) iar în a doua eprubetă apă de hidrogen sulfurat (H_2S). Să se scrie ecuaţiile reacţiilor chimice care au loc în cele două eprubete şi să se interpreteze solubilitatea şi culoarea compuşilor formaţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9. REACTII CU MODIFICAREA STARII DE OXIDARE A ELEMENTELOR

Termenul de oxidare a fost inițial folosit pentru a descrie reacțiile chimice în care oxigenul este captat la (sau hidrogenul îndepărtat de la) un element sau compus. Procesul invers, comportând îndepărtarea oxigenului (sau captarea hidrogenului) a fost numit reducere.

Recunoașterea prezenței ionilor în soluții apoase a reprezentat un prim pas în acceptarea concepției "ion-electron" asupra oxidării și reducerii. Această concepție consideră aceste procese ca implicând un transfer de electroni de la un ion la altul sau de la un atom la un ion și invers. In acest sens oxidarea corespunde unei cedări de electroni de către un atom sau ion iar reducerea o acceptare de electroni de către un atom sau ion. Procesele de oxidare și reducere sunt simultane. Astfel, într-o reacție chimică o substanță suferă un proces de oxidare pe seama altei substanțe care se reduce. Substanța care induce oxidarea este numită agent oxidant, ea reducându-se (acceptând electroni de la substanța care se oxidează), iar substanța care acționează ca un agent reducător, cedând electroni, deci care induce reducerea, se oxidează. Este important de menționat că denumirea de agent oxidant și reducător este relativă, respectiv acțiunea de oxidare sau reducere este în funcție de natura substanțelor implicate în aceste reacții.

O înțelegere satisfăcătoare a proceselor de oxido-reducere și o caracterizare amănunțită a acestor sisteme redox, implică cunoașterea potențialelor de electrod ale sistemelor respective în condiții standard. Potențialul standard al unui sistem indife-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rent de natura acestuia, poate defini complet proprietăţile oxidante sau reducătoare ale unui sistem faţă de un alt sistem redox căruia, de asemenea, i se cunoaşte potenţialul de electrod în condiţii standard. Cu cât un astfel de sistem redox prezintă un potenţial de electrod mai mic (mai negativ), cu atât acesta prezintă un caracter reducător mai pronunţat şi cu cât potenţialul are valori mai mari (mai pozitive - prin convenţie), cu atât caracterul oxidant este mai pronunţat.

Astfel, dacă considerăm interacţia dintre o soluţie de clorură de fier(III) şi o soluţie de clorură de staniu(II), putem conchide că în această interacţie clorura de staniu(II) (cu o valoare a potenţialului standard de electrod pentru sistemul de ioni Sn^{2+}/Sn^{4+} de numai o,15 V, mai mic decât a sistemului de ioni Fe^{2+}/Fe^{3+} de o,76 V respectiv datorită tendinţei mai mari a Sn^{2+} de a trece în Sn^{4+} decât a Fe^{2+} de a trece în Fe^{3+}), va acţiona ca agent reducător faţă de clorura de fier(III) sau, altfel spus, clorura de fier(III) (cu potenţialul standard de electrod pentru sistemul de ioni Fe^{2+}/Fe^{3+} de o,76 V, deci mai mare faţă de valoarea potenţialului standard de electrod a sistemului de ioni Sn^{2+}/Sn^{4+}) va funcţiona ca agent oxidant faţă de clorura de staniu(II). Reacţiile dintre cele două substanţe şi schimbul electronic ce are loc, poate fi ilustrat de ecuaţiile:

$$2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$$

$$\begin{array}{l|l} Fe^{3+} + 1e^- \longrightarrow Fe^{2+} & 2 \\ Sn^{2+} - 2e^- \longrightarrow Sn^{4+} & 1 \end{array}$$

Dacă în acest caz clorura de fier(III) a acţionat ca agent oxidant faţă de clorura de staniu(II), valoarea mai mică a potenţialului de electrod pentru sistemul de ioni Fe^{2+}/Fe^{3+} (o,76 v) faţă de valoarea potenţialului de electrod pentru alte sisteme de ioni cum ar fi Mn^{2+}/MnO_4^- (de 1,52 V) cu $Cr^{3+}/Cr_2O_7^{2-}$ (de 1,33 V)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

indică acţiunea puternic reducătoare a sărurilor de fier(II), atât faţă de permanganatul de potasiu cât şi faţă de bicromatul de potasiu în mediu acid. Diferenţa mare între potenţialele de electrod standard ale sistemelor respective explică deplasarea echilibrelor de reacţie spre dreapta. Deplasarea fiind practic totală, reacţiile decurg cantitativ, fapt care a făcut ca ele să stea la baza dozării ionilor Fe^{2+}, Fe^{3+}.

In cele ce urmează, pe baza potenţialelor standard de oxido-reducere pentru ionii în soluţii apoase (de concentraţie 1 M la 25°C), date în anexa 1, se vor executa şi interpreta o serie de procese de oxido-reducere.

9.1. Reacţii iniţiate de agenţi reducători

9.1.1. Reduceri cu hidrogen activ (hidrogen în stare născândă)

9.1.1.1. Reducerea permanganatului de potasiu

Introducând într-o eprubetă care conţine circa 2-3 ml soluţie de permanganat de potasiu n/2oo, o cantitate egală de acid sulfuric 2o% şi câteva granule de zinc, se observă trecerea de la culoarea violetă, caracteristică ionului permanganat, la incolor-roz, caracteristică ionului de mangan divalent. Soluţia de acid sulfuric reacţionează cu granulele de zinc punând în libertate hidrogen în stare născândă, care reduce în mediu acid permanganatul de potasiu:

$$2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 5Zn = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5ZnSO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{cases} MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & \mid 2 \\ Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+} & \mid 5 \end{cases}$$

9.1.1.2. Reducerea dicromatului de potasiu

Prin introducerea zincului metalic într-o eprubetă care conţine circa 3-4 ml soluţie de dicromat de potasiu n/2oo şi o canti-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

tate egală de acid sulfuric (1:5), se observă trecerea de la culoarea portocalie, caracteristică ionului dicromat, la culoarea verde, caracteristică ionului de crom(III). In această reacţie, hidrogenul activ rezultat în urma interacţiei dintre acidul sulfuric şi zinc, reduce dicromatul de potasiu conform ecuaţiei:

$$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4 + 3Zn = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3ZnSO_4 + 7H_2O$$

$$\begin{cases} Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O & \mid 1 \\ Zn - 2e^- \longrightarrow Zn^{2+} & \mid 3 \end{cases}$$

9.1.2. Reduceri iniţiate de apa oxigenată

Faţă de agenţii oxidanţi puternici, apa oxigenată funcţionează ca agent reducător, atât în mediu alcalin cât şi în mediu acid. Ca reducător, apa oxigenată se descompune astfel:

$$\begin{matrix} H - O \\ | \\ H - O \end{matrix} \longrightarrow 2H + O_2$$

Reducerea permanganatului de potasiu în mediu acid, neutru sau bazic. Reacţiile decurg conform ecuaţiilor:

$$2KMnO_4 + 3H_2SO_4 + 5H_2O_2 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5O_2$$

$$\begin{cases} MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & \mid 2 \\ H_2O_2 - 2e^- \longrightarrow 2H^+ + O_2 & \mid 5 \end{cases}$$

$$2KMnO_4 + 3H_2O_2 = 2MnO_2 + 2KOH + 2H_2O + 3O_2$$

$$\begin{cases} MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O & \mid 2 \\ H_2O_2 - 2e^- \longrightarrow 2H^+ + O_2 & \mid 3 \end{cases}$$

$$2KMnO_4 + 2KOH + H_2O_2 = 2K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2$$

$$\begin{cases} MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-} & \mid 2 \\ H_2O_2 + 2HO^- - 2e^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 & \mid 1 \end{cases}$$

Aceste reacţii se execută în eprubete prin adăugarea a circa 2-3 ml de apă oxigenată 3% peste circa 3-5 ml de permanganat de potasiu n/2oo la care s-au adăugat 2-3 ml hidroxid de potasiu 5%

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(sau de sodiu) respectiv acid sulfuric 2o% (după caz).

9.1.3. Reduceri inițiate de hidracizi

Reducerea permanganatului de potasiu de către acidul clorhidric. Reacția decurge conform ecuației:

$$2KMnO_4 + 16HCl = 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O + 5Cl_2$$

$$\begin{cases} MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & \mid 2 \\ 2Cl^- - 2e^- \longrightarrow Cl_2 & \mid 5 \end{cases}$$

Este necesară o cantitate mai mare de acid clorhidric deoarece acidul clorhidric este atât reducătorul cât și furnizorul ionilor de hidrogen. In locul permanganatului de potasiu se poate folosi permanganatul de sodiu sau alți agenți oxidanți cum ar fi cloratul de potasiu sau de sodiu:

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2$$

$$\begin{cases} Cl^{5+} + 6e^- \longrightarrow Cl^- & \mid 1 \\ Cl^- - e^- \longrightarrow Cl^0 & \mid 6 \end{cases}$$

Această reacție de reducere se execută sub nișă folosind o instalație formată dintr-un balon Würtz în care se introduce agentul oxidant, permanganatul de potasiu sau cloratul de potasiu. Agentul reducător, acidul clorhidric concentrat 37% se introduce în balonul Würtz prin intermediul unei pâlnii picurătoare cu robinet. Aparatura se montează conform figurii alăturate.

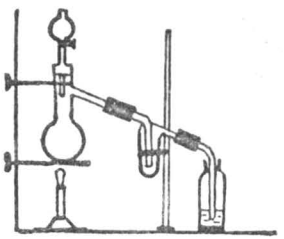


Fig 4

Clorul gazos obținut în urma reacției este trecut printr-un vas spălător care conține apă, pentru a reține urmele de acid clorhidric gazos entrenat de clor. Clorul obținut pe această cale se barbotează într-un vas cu apă preparându-se în felul acesta apă de clor. Apa de clor se folosește într-o experiență ulterioară în care se va scoate în evidență caracterul

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

oxidant al apei de clor. Acest procedeu permite obţinerea unui curent de clor care se degajă lent şi regulat la rece, iar la sfârşit, produşii care reacţionează se supun unei încălziri uşoare.

Pentru a nu se produce o dezvoltare prea puternică de clor, permanganatul de potasiu se amestecă cu dioxid de mangan.

Pentru obţinerea unor cantităţi mici de clor această experienţă se poate executa şi într-o eprubetă prevăzută cu tub de degajare, aşa cum se evidenţiază în figura alăturată.

Fig 5

9.1.4. Reduceri iniţiate de acidul azotos

Acidul azotos se cunoaşte numai în soluţii apoase diluate şi reci. Sărurile acestui acid, azotiţii sau nitriţii, sunt stabili şi toxici.

Azotiţii nu sunt stabili în soluţii apoase, ei oxidându-se în prezenţa oxigenului din aer la azotaţii corespunzători.

Acizii concentraţi descompun azotiţii cu degajare de vapori bruni.

Acidul azotos şi azotiţii manifestă atât proprietăţi reducătoare cât şi oxidante.

Reducerea permanganatului de potasiu.

Reducerea permanganatului de potasiu cu acid azotos (sau azotiţi în mediu acid) decurge conform ecuaţiei:

$$2KMnO_4 + 5HNO_2 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5HNO_3 + 3H_2O$$

$$\begin{cases} MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & \Big| \; 2 \\ NO_2^- + H_2O - 2e^- \longrightarrow NO_3^- + 2H^+ & \Big| \; 5 \end{cases}$$

Experienţa se execută în eprubetă prin adăugarea unei soluţii de azotit de sodiu sau potasiu peste o soluţie de permanganat de potasiu n/2oo acidulată cu acid sulfuric 2o%.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Reducerea dicromatului de potasiu.

Reducerea dicromatului de potasiu în mediu acid de către acidul azotos decurge conform ecuaţiei chimice:

$$K_2Cr_2O_7 + 3HNO_2 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3HNO_3 + 4H_2O$$

$$\begin{cases} Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O & \Big| \; 1 \\ NO_2^- + H_2O - 2e^- \longrightarrow NO_3^- + 2H^+ & \Big| \; 3 \end{cases}$$

Prin încălzirea într-o eprubetă a unei soluţii de dicromat de potasiu n/1oo, acidulată cu puţin acid sulfuric 2o%, la care se adaugă azotit de sodiu sau de potasiu, se observă trecerea de la culoarea portocalie, specifică ionului dicromat, la culoarea verde, specifică sărurilor de crom trivalent.

9.1.5. Reduceri iniţiate de hidrogenul sulfurat (acid sulfhidric)

Reducerea permanganatului de potasiu.

Prin barbotare de hidrogen sulfurat într-o soluţie de permanganat de potasiu n/2oo, acidulată cu acid sulfuric 2o%, sau prin adăugarea apei de hidrogen sulfurat la soluţia diluată de permanganat de potasiu, acidulată, permanganatul de potasiu se reduce oxidând hidrogenul sulfurat la sulf coloidal, conform ecuaţiei:

$$2KMnO_4 + 5H_2S + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5S + 8H_2O$$

$$\begin{cases} MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & \Big| \; 2 \\ S^{2-} - 2e^- \longrightarrow S & \Big| \; 5 \end{cases}$$

Hidrogenul sulfurat, având proprietăţi acide, poate reacţiona şi în absenţa mediului acid creat de acidul sulfuric, conform ecuaţiei:

$$2KMnO_4 + 3H_2S = 2MnO_2 + 2KOH + 3S + 2H_2O$$

$$\begin{cases} MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O & \Big| \; 2 \\ S^{2-} - 2e^- \longrightarrow S & \Big| \; 3 \end{cases}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Permanganatul de potasiu poate oxida hidrogenul sulfurat şi după ecuaţia:

$$8KMnO_4 + 3H_2S = 3K_2SO_4 + 8MnO_2 + 2KOH + 2H_2O$$

$$\begin{cases} MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O & \mid 8 \\ S^{2-} + 4H_2O - 8e^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ & \mid 3 \end{cases}$$

La această experienţă, în afară de apariţia sulfului coloidal se observă şi trecerea de la culoarea violetă (caracteristică ionului permanganat) la incolor-roz (caracteristică manganului divalent) sau negru-brun (caracteristică dioxidului de mangan). Experienţele se execută în eprubete.

Reducerea dicromatului de potasiu.

Are loc în mediu acid, conform ecuaţiei:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2S + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 3S + 7H_2O$$

$$\begin{cases} Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O & \mid 1 \\ S^{2-} - 2e^- \longrightarrow S & \mid 3 \end{cases}$$

Tratând amestecul soluţiei de dicromat de potasiu n/100 şi acid sulfuric 2o% cu apă de hidrogen sulfurat (sau barbotând hidrogen sulfurat) se observă, în eprubeta în care are loc reacţia, apariţia sulfului coloidal sub formă de tulbureală şi trecerea de la culoarea portocalie (caracteristică ionului dicromic) la culoarea verde (caracteristică cromului trivalent).

9.1.6. Reduceri iniţiate de dioxidul de sulf

9.1.6.1. Reducerea dicromatului de potasiu în mediu acid

Reducerea are loc după ecuaţia:

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_3 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$\begin{cases} Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O & \mid 1 \\ SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ & \mid 3 \end{cases}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$K_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_3 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$$

$$\begin{cases} Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O & \mid 1 \\ SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ & \mid 3 \end{cases}$$

Reacţia decurge prin adăugarea la o soluţie de dicromat de potasiu n/1oo acidulată cu acid sulfuric 2o% a unei soluţii apoase de dioxid de sulf sau de sulfit de sodiu cât şi prin barbotarea de dioxid de sulf gazos. Se observă trecerea de la culoarea portocalie la culoarea verde. Experienţe se execută în eprubetă.

9.1.6.2. Reducerea permanganatului de potasiu

Reducerea se face în mediu acid cu dioxid de sulf, sulfit de sodiu, sulfit acid de sodiu şi decurge conform ecuaţiilor:

$$2KMnO_4 + 5H_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5H_2SO_4 + 3H_2O$$

$$\begin{cases} 2KMnO_4 + 5NaHSO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5NaHSO_4 + 3H_2O \\ 2KMnO_4 + 5Na_2SO_3 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + 3H_2O \end{cases}$$

bilanţul electronic pentru fiecare din reacţiile enumerate fiind:

$$\begin{cases} MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O & \mid 2 \\ SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ & \mid 5 \end{cases}$$

Prin barbotarea dioxidului de sulf gazos sau prin adăugarea unei soluţii apoase de dioxid de sulf (ori a unuia dintre sulfiţii menţionaţi) la o soluţie de permanganat de potasiu n/2oo, se observă trecerea de la culoarea violetă, caracteristică ionului permanganic, la incolor, caracteristică combinaţiilor manganului divalent.

Permanganatul de potasiu poate fi redus de sulfiţi neutri atât în mediu acid cât şi în mediu neutru sau alcalin, conform ecuaţiilor:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$2KMnO_4 + 3K_2SO_3 + H_2O = 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$$

$$\begin{cases} MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 4HO^- & | \ 2 \\ SO_3^{2-} + 2HO^- - 2e^- \longrightarrow SO_4^{2-} + H_2O & | \ 3 \end{cases}$$

$$2KMnO_4 + K_2SO_3 + 2KOH = K_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$$

$$\begin{cases} MnO_4^- + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-} & | \ 2 \\ SO_3^{2-} + 2HO^- - 2e^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H_2O & | \ 1 \end{cases}$$

Reducerea permanganatului de potasiu în mediu alcalin de către dioxidul de sulf poate avea loc după ecuaţia:

$$2KMnO_4 + 3SO_2 + 4KOH = 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2H_2O$$

Experienţele se execută în eprubete.

9.2. Reacţii iniţiate de agenţi oxidanţi chimici

9.2.1. Oxidări iniţiate de apa oxigenată

Apa oxigenată, faţă de agenţii reducători, acţionează ca agent oxidant în urma descompunerii sale în oxigen în stare atomică şi apă. Atomul de oxigen se combină trecând în oxigen divalent electronegativ:

$$O_2^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2O^{2-}$$

9.2.1.1. Oxidarea sărurilor de fier(II) şi fier(III) în mediu acid

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$$

$$\begin{cases} Fe^{2+} - e^- \longrightarrow Fe^{3+} & | \ 2 \\ H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O & | \ 1 \end{cases}$$

Reacţia se execută într-o eprubetă în care se prepară o soluţie de sulfat de fier(II) peste care se adaugă acid sulfuric 2o% şi apă oxigenată. Se observă că la adăugarea apei oxigenate peste soluţia de sulfat de fier(II) are loc o trecere spre o tentă gălbuie a soluţiei datorită oxidării ionului de fier(II) la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fier(III). Prezenţa ionului de fier(III) poate fi pusă uşor în evidenţă cu ajutorul ionului sulfocian (SCN^-) cu care ionul trivalent al fierului dă sulfocianură de fier(III), care prezintă o coloraţie roşie intensă:

$$Fe^{3+} + 3SCN^- = Fe(SCN)_3$$

In acest sens, pentru determinarea prezenţei Fe(III), în eprubetă se adaugă o soluţie diluată de sulfocianură de amoniu sau de potasiu.

9.2.1.2. Oxidarea iodurii de potasiu în mediu acid

Reacţia decurge conform ecuaţiei chimice:

$$2KI + H_2O_2 + H_2SO_4 = I_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

$$\begin{cases} 2I^- - 2e^- \longrightarrow I_2 & | \; 1 \\ H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O & | \; 1 \end{cases}$$

Intr-o eprubetă se introduc 3-4 ml de iodură de potasiu, 2 ml apă oxigenată 3% şi 2-3 ml soluţie de acid sulfuric 1:5. Prezenţa iodului poate fi pusă în evidenţă prin nuanţa brun-roşiatică a soluţiei apoase sau prin nuanţa albastră în prezenţa soluţiei de amidon. Dacă se lucrează în exces de apă oxigenată, iodul elementar rezultat se oxidează la iodat conform ecuaţiei:

$$I_2 + 5H_2O_2 = 2HIO_3 + 4H_2O$$

$$\begin{cases} I_2 + 6H_2O - 10e^- \longrightarrow 2IO_3^- + 12H^+ & | \; 1 \\ H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O & | \; 5 \end{cases}$$

9.2.1.3. Oxidarea sulfurii de plumb

$$PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$$

$$\begin{cases} S^{2-} + 4H_2O - 8e^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ & | \; 1 \\ H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow 2H_2O & | \; 4 \end{cases}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Adăugându-se unei soluţii apoase de azotat sau acetat de plumb o soluţie apoasă de hidrogen sulfurat (obţinută prin barbotarea de hidrogen sulfurat în apă) se obţine un precipitat negru de sulfură de plumb, conform ecuaţiei:

$$Pb(CH_3COO)_2 + H_2S = PbS + 2CH_3COOH$$

$$Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS + 2HNO_3$$

Dacă la precipitatul negru de sulfură de plumb (spălat prin decantare cu apă) se adaugă o soluţie de apă oxigenată 3%, se observă albirea precipitatului, sulfura fiind oxidată la sulfat.

9.2.1.4. Oxidarea sărurilor de mangan divalent în mediu bazic

Oxidarea sărurilor de mangan divalent cu apă oxigenată decurge în mediu bazic conform ecuaţiei:

$$MnSO_4 + 2NaOH + H_2O_2 = H_2MnO_3 + Na_2SO_4 + H_2O$$

$$\begin{cases} Mn^{2+} + 2HO^- + 2O^{2-} - 2e^- \longrightarrow MnO_3^{2-} + H_2O & \Big| 1 \\ O_2^{2-} + 2e^- \longrightarrow 2O^{2-} & \Big| 1 \end{cases}$$

Tratând soluţia incoloră (sau slab roză) a unei combinaţii a manganului divalent cu hidroxizi alcalini, se obţine un precipitat alb de hidroxid de mangan divalent, care este instabil şi se oxidează în prezenţă de oxigen la acid manganos (cu obţinerea unui precipitat brun). In prezenţa apei oxigenate reacţia este mult mai rapidă:

$$MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2 + Na_2SO_4$$

$$Mn(OH)_2 + H_2O_2 = H_2MnO_3 + H_2O$$

Hidroxidul de mangan(II) în prezenţa acidului manganos conduce la manganiţi manganoşi:

$$Mn\begin{matrix}<OH\\<OH\end{matrix} + \begin{matrix}HO>\\HO>\end{matrix}Mn = O \xrightarrow{-\,2H_2O} Mn\begin{matrix}<O\\<O\end{matrix}>Mn = O$$

La cald, oxidarea sărurilor de mangan divalent cu apă oxigenată conduce la dioxid de mangan conform ecuaţiei:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$MnSO_4 + H_2O_2 + 2KOH = MnO_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$$

Reacţia se execută în eprubetă.

9.2.2. Oxidări în soluţii apoase cu ajutorul halogenilor

9.2.2.1. Oxidarea ionului de Cr(III) în mediu alcalin sub acţiunea apei de clor

Introducând într-o eprubetă soluţie de sulfat de crom(III) şi adăugând hidroxid de potasiu şi un exces de apă de clor, se observă trecerea de la culoarea verde, specifică sărurilor de Cr(III), la culoarea galbenă, specifică ionului cromat. Reacţia decurge conform ecuaţiei:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 16KOH + 3Cl_2 = 2K_2CrO_4 + 6KCl + 3K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{cases} Cr^{3+} + 8HO^- - 3e^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O & \Big| \; 2 \\ Cl_2 + 2e^- \longrightarrow 2Cl^- & \Big| \; 3 \end{cases}$$

9.2.2.2. Oxidarea ionului de Cr(III) în mediu alcalin, sub acţiunea apei de brom, la ion cromic

Introducând într-o eprubetă soluţie de sulfat de crom(III) peste care se adaugă în exces hidroxid de sodiu şi apă de brom, se observă trecerea de la culoarea verde, specifică sărurilor cromului(III), la cea galbenă, specifică cromatului:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 16NaOH + 3Br_2 = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 3Na_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{cases} Cr^{3+} + 8HO^- - 3e^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O & \Big| \; 2 \\ Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^- & \Big| \; 3 \end{cases}$$

9.2.2.3. Oxidarea ionului de mangan(II) în mediu alcalin, sub acţiunea apei de brom, la ionul permanganic

Incălzind într-o eprubetă soluţie de sulfat de mangan cu soluţie de hidroxid de potasiu (în exces) la care se adaugă apă de brom şi câteva picături de sulfat de cupru (care are rol de catalizator, în această reacţie), se observă trecerea de la

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

incolor-roz, culoare specifică sărurilor de mangan(II), la violet, culoare caracteristică ionului permanganic. Reacţia decurge conform ecuaţiei:

$$2MnSO_4 + 16KOH + 5Br_2 = 2KMnO_4 + 10KBr + 2K_2SO_4 + 8H_2O$$

$$\begin{cases} Mn^{2+} + 8HO^- - 5e^- \longrightarrow MnO_4^- + 4H_2O & \mid 2 \\ Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^- & \mid 5 \end{cases}$$

9.2.2.4. Oxidarea hidrogenului sulfurat (acid sulfhidric) sub acţiunea apei de brom.

Adăugând, sub agitare, la o soluţie apoasă de apă de brom, o soluţie apoasă de hidrogen sulfurat, picătură cu picătură (adăugarea putându-se efectua şi invers), se observă apariţia unei opalescenţe gălbui, specifică sulfului coloidal, în timp ce dispare coloraţia brună a apei de brom. Experienţa se execută în eprubetă şi decurge conform ecuaţiei chimice:

$$H_2S + Br_2 = 2HBr + S$$

$$\begin{cases} S^{2-} - 2e^- \longrightarrow S & \mid 1 \\ Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^- & \mid 1 \end{cases}$$

9.2.2.5. Oxidarea acidului sulfuros sub acţiunea apei de brom

In două eprubete se introduc câte 5 ml acid sulfuros (proaspăt preparat prin barbotarea dioxidului de sulf gazos în apă distilată), apoi într-o eprubetă se adaugă 2 ml apă de brom şi se agită prin scuturare conţinutul eprubetei. Adăugând în ambele eprubete 2-3 ml de clorură de bariu acidulată cu acid clorhidric diluat, se observă că în eprubeta în care s-a adăugat apă de brom, apare un precipitat alb corespunzător sulfatului de bariu, greu solubil în acizi minerali. In eprubeta a doua nu se observă formarea de precipitat deoarece sulfatul de bariu este solubil în prezenţă de acid clorhidric. Soluţia învechită de acid sulfuros

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

fiind parţial oxidată, folosirea ei ar duce la formarea de precipitat în ambele eprubete. In prima eprubetă avem reacţiile:

$$H_2SO_3 + Br_2 \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} H_2SO_4 + 2HBr$$

$$\begin{cases} SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ & \Big| \; 1 \\ Br_2 + 2e^- \longrightarrow 2Br^- & \Big| \; 1 \end{cases}$$

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = 2HCl + BaSO_4$$

Soluţia de acid sulfuros se obţine prin barbotarea dioxidului de sulf într-un vas cu apă. Dioxidul de sulf se obţine prin tratarea sulfiţilor neutri şi acizi cu acid sulfuric, într-o instalaţie formată dintr-un balon Würtz, pâlnie picurătoare şi vas de spălare sau într-o eprubetă cu tub de degajare. In balonul Würtz se introduce sulfit de sodiu, iar în pâlnia picurătoare acid sulfuric concentrat. Introducerea acidului sulfuric se face treptat, după fiecare cantitate de acid sulfuric concentrat introdusă, se aşteaptă degajarea dioxidului de sulf. Debitul de dioxid de sulf, în cazul acestei metode, poate fi reglat atât prin cantitatea de acid sulfuric cât şi prin încălzire.

Pentru prepararea dioxidului de sulf se poate folosi în locul sulfitului de sodiu, sulfitul acid de sodiu soluţie 40% şi acid sulfuric 45%. Reacţia se execută sub nişă.

9.3. Oxidări anodice

Oxidarea anodică a cromului la cromat şi a manganului la permanganat

Cromul şi manganul sunt metale tranziţionale ce pot funcţiona în mai multe stări de oxidare. Experienţa de faţă ne arată posibilitatea trecerii directe de la crom(zero) la crom(VI) şi respectiv de la mangan(zero) la mangan(VII). Metalele respective, funcţionând drept anozi, în câmpul creat de cei doi electrozi, se vor oxida la trepte superioare:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$M - ne^- \longrightarrow M^{n+}$$

unde n = 6 pentru crom şi 7 pentru mangan.

În treptele superioare Cr(VI) şi Mn(VII) se stabilizează sub forma oxianionilor CrO_4^{2-} (în mediu alcalin) şi respectiv MnO_4^- (în mediu acid).

Procesele electrochimice, la electrozi, au loc conform următoarelor reacţii:

- în cazul electrolizei unei soluţii de hidroxid de sodiu în care se foloseşte drept anod cromul metalic, au loc următoarele reacţii:

$NaOH \longrightarrow Na^+ + HO^-$ disocierea ionică a hidroxidului de sodiu

$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HO^-$ autoionizarea apei (autoprotoliza apei)

La anod, în prezenţa ionilor de hidroxil, cromul se oxidează la ionul cromat (CrO_4^{2-}), în care cromul are starea de oxidare 6+, iar la catod, ionii de hidroniu se vor reduce dat fiind potenţialul de electrodă mai mic decât al ionilor de sodiu:

$$\begin{cases} \text{anod: } Cr^0 + 8HO^- - 6e^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 4H_2O & \Big| 1 \\ \text{catod: } 2H_3^+O + 2e^- \longrightarrow 2H_2O + H_2 & \Big| 3 \end{cases}$$

Reacţia totală poate fi scrisă:

$$Cr + 2NaOH + 2H_2O \longrightarrow Na_2CrO_4 + 3H_2$$

- în cazul electrolizei unei soluţii de carbonat acid de potasiu, folosind ca anod manganul, va avea loc succesiunea de reacţii:

$KHCO_3 \longrightarrow K^+ + HCO_3^-$ disocierea ionică a bicarbonatului de potasiu

$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons HO^- + H_2CO_3$ hidroliza ionului carbonat acid

$H_2CO_3 \rightleftharpoons CO_2 + H_2O$ descompunerea acidului carbonic format

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In soluţia supusă electrolizei avem:

$$KHCO_3 \longrightarrow K^+ + HO^- + CO_2$$

La anod, manganul de la mangan(zero) se va oxida la ionul permanganic (MnO_4^-) în care manganul are starea de oxidare 7+. La catod, ionul de H_3^+O, rezultat la autoionizarea apei, cât şi din procesul anodic, se va reduce la H_2 şi H_2O:

$$\begin{cases} \text{anod: } Mn^0 + HO^- + 10H_2O - 7e^- \longrightarrow MnO_4^- + 7H_3^+O & \mid 2 \\ \text{catod: } 2H_3^+O + 2e^- \longrightarrow 2H_2O + H_2 & \mid 7 \end{cases}$$

Reacţia totală, ţinând cont că 2 ioni de HO^- provin din $2KHCO_3$, va fi:

$$2Mn + 2KHCO_3 + 6H_2O \xrightarrow{-\,2.7e^-} 2KMnO_4 + 2CO_2 + 7H_2$$

Ionii de cromat şi respectiv permanganat formaţi la anod sunt puşi uşor în evidenţă prin culorile lor caracteristice, galben, pentru ionii de cromat şi violet, pentru ionii de permanganat.

Instalaţia de electroliză constă din două celule legate în paralel. Anozii sunt formaţi din metalele respective (crom sau mangan), iar catozii sunt de fier. Se lucrează la o tensiune de 5-10 V şi o intensitate de 1-3 A. Se folosesc soluţii de hidroxid de sodiu 10%, pentru crom şi soluţii de carbonat acid de potasiu 10%, pentru mangan.

9.4. Procese de oxido-reducere iniţiate în câmp ultrasonic

Prin câmp ultrasonic se înţelege regiunea mediului elastic devenită sediul unor unde ultrasonice.

Până la o anumită intensitate acustică, sub limita pragului de cavitaţie, perturbarea indusă în mediu elastic se reduce numai la comprimări şi dilatări succesive ce iau naştere pe direcţia de propagare, cu variaţia periodică a densităţii şi indicelui de refracţie.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă intensitatea acustică a undelor ultrasonice depăşeşte o anumită limită, pragul cavitaţiei ultrasonice, perturbarea unui mediu elastic apos capătă un caracter complex, fiind dominată de apariţia în punctele de slabă rezistenţă ale mediului elastic a unor bule microscopice, numite cavitaţii ultrasonice.

Acest fenomen, care implică anularea forţelor de coeziune între particulele lichidului în punctele de slabă rezistenţă, se produce în semiperioada de destindere, când presiunea acustică este negativă iar depresiunea antrenează şi o scădere a solubilităţii gazului.

Producerea cavitaţiei ultrasonice nu este simultană în toată masa lichidului, ea apărând doar în punctele de slabă rezistenţă provocate de neomogenităţi ale mediului, numite germeni de cavitaţie. Un astfel de rol îl joacă, în general, gazul dizolvat în mediul lichid.

Urmărindu-se evoluţia cavităţilor (prin fotografiere ultrarapidă) s-a constatat că acestea încep să pulseze şi să-şi mărească volumul. S-a admis că această creştere este datorată pătrunderii gazului din imediata vecinătate (cavitaţie gazoasă) sau a vaporilor care se formează prin evaporare la suprafaţa interioară a peretelui bulei (cavitaţie de vapori sau cavitaţie pură).

După acest proces de dilatare, care are loc relativ lent, până la un anumit volum (pentru o anumită presiune hidrostatică, dependent de temperatura mediului şi frecvenţa undelor ultrasonice), unele cavitaţii suferă o comprimare bruscă. Are loc o închidere, însoţită de un zgomot, urmată de o distrugere a cavităţiilor cu volum mai mic, din vecinătate, sub acţiunea undei de şoc ce s-a produs.

Alături de cavitaţiile, care după dilatare suferă implozie (cavitaţii instabile) şi care se caracterizează printr-o frecvenţă de rezonanţă mai mare decât frecvenţa undelor ultrasonice, există

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cavitaţii a căror frecvenţă de rezonanţă este mai mică decât frecvenţa undelor ultrasonice. Aceste cavitaţii nu mai suferă implozie ci îşi măresc volumul, finalmente căpătând o mişcare pulsatorie. Volumul lor va creşte continuu, ceea ce ar putea constitui una din explicaţiile acţiunii de degazare a undelor ultrasonice.

Deşi multiplele aspecte de cavitaţie ultrasonice nu sunt pe deplin clarificate nici în prezent, cercetătorii sunt unanim de acord că numeroasele efecte observate în apă şi în soluţiile apoase, devenite mediul unui câmp ultrasonic, sunt legate de apariţia cavitaţiei ultrasonice, respectiv de efectele mecanice (unda de şoc), termice (creşterea locală a temperaturii la mii de grade) şi optice (emisie de radiaţii luminoase cu lungimi de undă ce se întind din domeniul ultraviolet până la circa 7400-7500 Å), care însoţesc cavitaţia ultrasonică.

Studii numeroase au scos în evidenţă diversitatea proceselor ce se iniţiază la formarea câmpului ultrasonic în apă şi în soluţii apoase (sinteze, oxidări, reduceri, polimerizări, depolimerizări etc.).

9.4.1. Ultrasonoliza soluţiei de iodură de potasiu 0,1%

Producerea câmpului ultrasonic într-o celulă de reacţie, în care se află o soluţie de iodură de potasiu, la intensităţi acustice ce depăşesc pragul cavitaţiei, are ca efect oxidarea ionului de iodură, la iod:

$$2I^- \text{-----))) } I_2$$

Decelarea prezenţei apei oxigenate la ultrasonoliza iodurilor cât şi anihilarea procesului de ultrasonoliză în prezenţă de captori ai radicalilor ȮH, a făcut să se admită, pentru acest proces, un mecanism de tip radicalic având ca intermediar specia ȮH, formată la nivelul cavitaţiei ultrasonice în procesul de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ultrasonoliză al apei:

$$H_2O \text{ -----))) } H^\bullet + HO^\bullet$$

$$H^\bullet + HO^\bullet \longrightarrow H_2O$$

$$HO^\bullet + HO^\bullet \longrightarrow H_2O_2$$

$$I^- + HO^\bullet \longrightarrow I + HO^-$$

$$2I \longrightarrow I_2$$

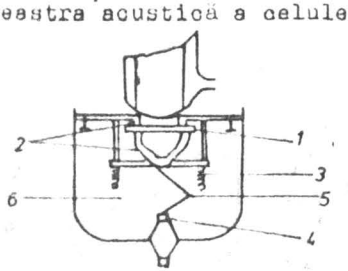
$$I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$$

Formarea iodului prin oxidarea ionilor la iod de către apa oxigenată se consideră a fi cu mult mai lentă comparativ cu procesul radicalic de oxidare al ionului la iodură.

Mod de lucru

In celula de reacţie termostatată la 20°C se introduc 150 ml soluţie 0,1% de iodură de potasiu. Termostatarea celulei este esenţială pentru a evita creşterea temperaturii soluţiei la propagarea undelor ultrasonice, creştere ce ar favoriza procesul de degazare al sistemului şi implicit de reducere a numărului centrilor de nucleaţie.

In celula cu soluţia de iodură de potasiu se barbotează aer timp de 3 minute, necesar pentru a se asigura prezenţa germenilor de cavitaţie. Celula cu soluţia aerată se fixează cu atenţie pe un suport deasupra piezocuarţului fixată în dispozitivul de oscilaţie. Intregul dispozitiv este introdus într-un mediu elastic cu impedanţă acustică mică (ulei de transformator), mediu elastic care funcţionează de altfel ca lichid de cuplaj între fereastra acustică a celulei şi lamela de cuarţ Q



Descrierea figurii:

1. cristal cuarţ; 2. inele de strângere; 3. arcuri; 4. electrod; 5. lamelă de contact; 6. baie de ulei

Fig 6

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Piezocuarţul generatorului este fixat între un suport fix şi un suport devenit mobil prin intermediul unor resorturi, suporţi prin intermediul cărora se şi alimentează feţele metalizate ale piezocuarţului.

Excitarea electrică a piezocuarţului generatorului de ultrasunete ULA 250 se realizează cu ajutorul oscilaţiilor nesmortizate produse de un oscilator cu reacţie inductivă (figura de mai jos). Transformatorul T_1 asigură tensiunile de alimentare a filamentelor tuburilor electronice cât şi a becurilor de panou. Transformatorul T_2, alimentat în primar cu o tensiune de 220 V, furnizează în secundar, la 0,5 A, o tensiune de 2,2 kV.

Fiecare înfăşurare a secundarului are mai multe prize cu ajutorul cărora se reglează tensiunea anodică a oscilatorului şi deci şi puterea generatorului de ultrasunete. Tensiunea anodică se modifică astfel prin intermediul unui comutator de putere (1-5) aflat pe panoul aparatului. Tensiunea redresată se obţine utilizând două lămpi redresoare cu gaz DC 64/1000 într-un montaj bialternanţă cu priză comună la masă.

Tensiunea alternativă de excitare se aplică pe grila de comandă a lămpii RD 200 B prin intermediul condensatorului C_3: curentul continuu de pe grilă trece prin rezistenţa R_1 producând o scădere de tensiune, care serveşte ca tensiune de negativare a grilei. Porţiunea L_g a circuitului oscilant L_2C_1 joacă rolul bobinei de grilă. Condensatorul C_2 permite trecerea curenţilor de înaltă frecvenţă spre circuitul oscilatorului; bobina L_3 şi condensatorul C_5 au împreună rol de filtraj.

Blocul de comandă conţine întrerupătorul general I_1 şi două butoane B_1 şi B_2 cu ajutorul cărora se cuplează (B_1) şi se decuplează (B_2) înalta tensiune prin intermediul unor relee (Re).

Formarea câmpului ultrasonic în soluţia de iodură de potasiu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

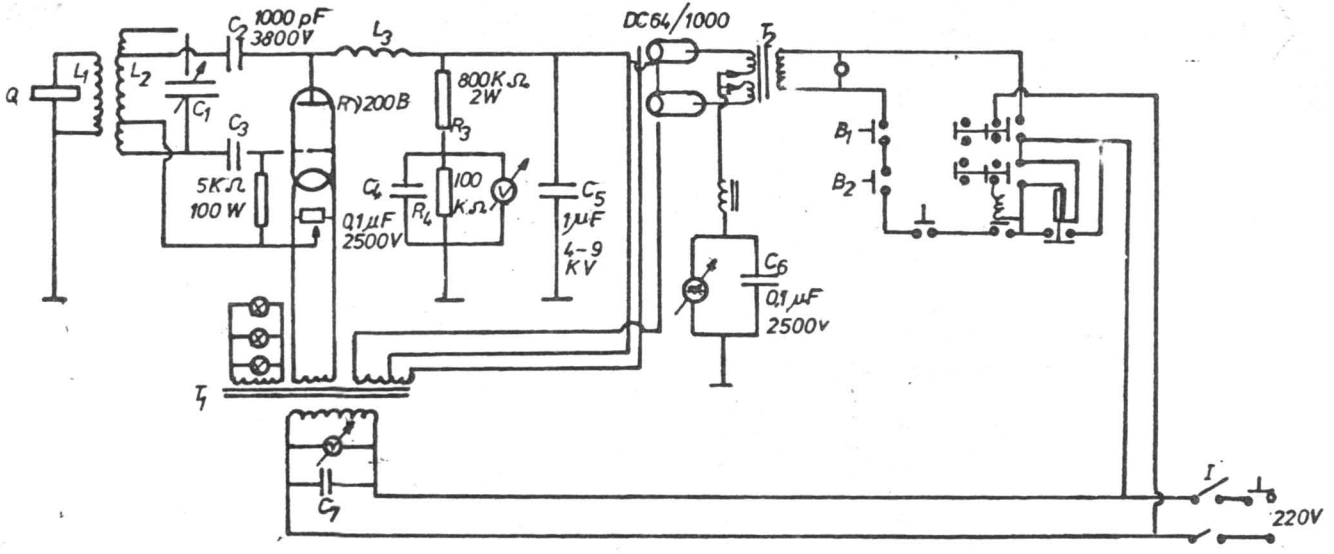


Fig. 7 Schema generatorului ultrasonic ULA 250.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aflată în celula de reacţie se realizează introducând în circuit generatorul de oscilaţii electrice. Pentru aceasta:

- se fixează comutatorul de putere al generatorului pe poziţia 2;

- se introduce generatorul în circuit prin deschiderea întrerupătorului general;

- după câteva minute se apasă pe butonul de cuplare al generatorului (B_1);

- cu ajutorul butonului care manevrează condensatorul variabil C_1 (al circuitului LC) se intră în rezonanţă cu frecvenţa de oscilaţie a piezocuarţului de 1 MHz (curentul indicat de miliampermetrul de pe panoul aparatului indică un maxim) notându-se tensiunea şi curentul de alimentare al plăcii.

Soluţia este menţinută lo minute în câmp ultrasonic după care se scoate din celulă şi se determină iodul format prin titrare cu o soluţie centinormală de tiosulfat de sodiu.

Se repetă procesul de ultrasonoliză pentru alte trei probe de 15o ml soluţie o,1% iodură de potasiu, cu aceeaşi geometrie de amplasare a celulei de reacţie, fixându-se însă comutatorul de putere pe poziţiile 3, 4, 5 şi 6. De fiecare dată se notează tensiunea şi curentul de excitare al piezocuarţului, determinându-se cantităţile de iod formate.

Se va trasa graficul variaţiei cantităţii de iod în funcţie de putere şi se vor trage concluzii.

Pentru a se urmări acest proces de ultrasonoliză în timp se expun câmpului ultrasonic probe de 15o ml soluţie o,1% iodură de potasiu în aceeaşi celulă, cu aceeaşi geometrie de amplasare, pentru aceleaşi condiţii de excitare a piezocuarţului (comutatorul de puter pe poziţia 5) dar pentru timpul de 5, 8, 12 şi 15 minute.

Ca şi în cadrul experienţelor anterioare, iniţial, în fiecare probă se barbotează trei minute aer, iar după finalizarea procesulu

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de ultrasonoliză se determină cantitatea de iod obţinută în soluţia de iodură de potasiu devenită mediul unui câmp ultrasonic.

Se va trasa graficul variaţiei cantităţii de iod în funcţie de timpul de ultrasonoliză şi se vor trage concluzii.

9.4.2. Ultrasonoliza sistemului iodură de potasiu - tetraclorură de carbon (sau cloroform)

In mod asemănător cu procesul de ultrasonoliză al iodurii de potasiu se va determina cantitatea de iod formată pentru 5, 8, 12 şi 15 minute de ultrasonoliză a 15o ml soluţie de iodură de potasiu o,1% la care se adaugă o,5 ml tetraclorură de carbon sau cloroform.

Se va trasa şi în acest caz graficul variaţiei cantităţii de iod în funcţie de timpul de ultrasonoliză.

In cazul ultrasonolizei sistemului iodură de potasiu - tetraclorură de carbon (sau cloroform) cantităţile de iod obţinute, aşa cum se va vedea din cele două grafice, vor fi superioare faţă de cele obţinute la ultrasonoliza soluţiei de iodură de potasiu.

Fenomenul a fost pus pe seama descompunerii în câmp ultrasonic, în prezenţa apei, a tetraclorurii de carbon (sau a cloroformului) cu formarea de clor liber şi, respectiv pe seama acţiunii oxidante a acestuia, proces ce se însumează cu procesul de oxidare în câmp ultrasonic al ionului de iodură:

$$2I^- \xrightarrow{H_2O}))) \; I_2$$

$$2CCl_4 \text{ -----}))) \; Cl_2 + C_2Cl_6$$

$$2I^- + Cl_2 \longrightarrow I_2 + 2Cl^-$$

In scindarea homolitică a legăturii C-Cl, în prezenţa apei, s-a atribuit un rol important nu numai scindării acesteia la nivelul cavităţii

$$CCl_4 \text{ -----}))) \; \dot{C}l + \dot{C}Cl_3$$

ci şi radicalilor $\dot{H}O$ şi atomilor de hidrogen formaţi la ultrasonoliza apei:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$H\text{-}OH \text{ -----))) } \dot{H} + \dot{H}O$$

$$CCl_4 + \dot{H} \longrightarrow HCl + \dot{C}Cl_3$$

$$\dot{C}l + CCl_4 \longrightarrow Cl_2 + \dot{C}Cl_3$$

$$\dot{H}O + CCl_4 \longrightarrow HOCl + \dot{C}Cl_3$$

$$\dot{C}Cl_3 + \dot{C}Cl_3 \longrightarrow C_2Cl_6$$

9.4.3. Determinarea iodului obţinut la ultrasonoliză

Deoarece apa oxigenată rămasă în mediu după ultrasonoliză poate continua procesul de oxidare postultrasonolitică a ionului de iodură se impune (pentru o concordanţă a datelor experimentale) ca titrarea iodului cu soluţia de tiosulfat 10^{-2} n să se execute la un interval de timp constant de la terminarea ultrasonolizei (5 minute) pentru toate probele luate în discuţie.

Titrarea cu soluţie se efectuează în prezenţă de 3-4 picături de amidon (care cu iodul formează o coloraţie albastră) până la decolorarea soluţiei, folosind o microbiuretă.

Cantitatea de iod se va calcula ţinând cont de reacţia care stă la baza reacţiei de titrare, reacţia în care 248,2 g tiosulfat de sodiu cristalizat cu cinci molecule de apă (echivalentul tiosulfatului de sodiu) este oxidat la tetrationat de sodiu de către 126,9 g iod (echivalentul iodului):

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Cunoscând titrul T (vezi capitolul soluţii) al soluţiei de tiosulfat de sodiu şi măsurând volumul V de tiosulfat de sodiu necesar dozării iodului, se poate calcula cantitatea de iod formată:

$$m_{I_2} = \frac{126.92.V.T}{248,2}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9.5. Titrare redox

Reacţiile de oxido-reducere sau redox, cum se mai numesc, sunt extrem de numeroase şi cu multiple aplicaţii în practică. Astfel, cunoscându-se cantitatea de reactiv standard necesară titrării unui element (v.cap.soluţii) care trece de la o stare de oxidare la alta, se poate determina cantitatea de substanţă din probă.

O astfel de metodă de analiză, în care agentul oxidant folosit este permanganatul de potasiu, este cunoscută sub denumirea de "manganometrie".

Permanganatul de potasiu intrând în reacţie cu substanţele reducătoare, le oxidează, el reducându-se conform reacţiei:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

(v.cap.reacţii de oxido-reducere - noţiuni generale).

Conform reacţiei de mai sus, echivalentul gram al permanganatului de potasiu este de 31,606 respectiv E = 158,03/5 unde 158,03 este masa moleculară a permanganatului de potasiu iar 5 reprezintă numărul de electroni implicaţi în procesul redox.

In această metodă se poate determina cât mai exact sfârşitul titrării datorită faptului că sărurile manganului divalent, la care se reduce permanganatul de potasiu, sunt practic incolore şi la un mic exces de permanganat de potasiu peste cantitatea de permanganat de potasiu necesară titrării, soluţia se colorează în slab roz.

Atâta timp cât în soluţia supusă titrării există substanţe reducătoare ce se dozează, soluţia de permanganat de potasiu, adăugată picătură cu picătură, este decolorată de aceasta; însă, în momentul în care întreaga cantitate de substanţă reducătoare este oxidată de permanganatul de potasiu, o singură picătură de soluţie de permanganat de potasiu adăugată în exces, este suficientă pentru a colora lichidul în roz, culoare ce ne indică sfârşitul reacţiei. In mod obişnuit în "manganometrie" se folosesc soluţii decinormale de permanganat de potasiu.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Permanganatul de potasiu, nefiind o titrosubstanţă, în practică se prepară soluţii aproximativ decinormale cărora li se stabileşte titrul (v.cap.soluţii) cu acid oxalic, care fiind o titrosubstanţă, permite obţinerea unor soluţii de normalitate riguroasă.

9.5.1. Stabilirea titrului soluţiei o,1 n de permanganat de potasiu

Soluţiei de permanganat de potasiu o,1 n, ce se prepară prin dizolvarea în 1ooo ml apă distilată a 3,2-3,3 g de permanganat de potasiu, i se determină titrul după 2-3 zile de la prepararea sa, pentru a asigura timpul necesar oxidării substanţelor organice care se găsesc în apă şi respectiv o stabilizare a titrului soluţiei de permanganat de potasiu.

Titrul soluţiei decinormale de permanganat de potasiu se determină cu ajutorul acidului oxalic, metoda având la bază acţiunea reducătoare a acidului oxalic, aşa cum evidenţiază şi ecuaţia reacţiei:

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 5C_2O_4^{2-} \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 10CO_2$$

respectiv:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 10CO_2$$

Pentru stabilirea titrului soluţiei de permanganat de potasiu se cântăreşte cu precizie la balanţa analitică o cantitate de circa o,2 g acid oxalic, se introduce într-un pahar conic de 25o ml şi se dizolvă în circa 5o-6o ml apă distilată, se adaugă 2o-3o ml H_2SO_4 2o%, se spală pereţii paharului cu apă distilată, iar după încălzirea paharului conic la 6o-7o°C se titrează cu soluţia de permanganat de potasiu.

Reacţia dintre permanganatul de potasiu şi acidul oxalic la început decurge lent, apoi se desfăşoară mai rapid, odată cu formarea în reacţie a sulfatului de mangan, care are rol catalitic. Din acest motiv, pentru a accelera procesul de oxidare, se ridică

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperatura sistemului până la 60-70°C.

Executarea titrării se face prin adăugarea soluţiei de permanganat de potasiu, picătură cu picătură, sub continuă agitare. Dacă se adaugă cantităţi prea mari de permanganat de potasiu, mai ales la începutul titrării, poate precipita dioxidul de mangan, care face ca soluţia să se coloreze în brun.

Permanganatul de potasiu în soluţii acide se descompune, lent, la fierbere, cu degajare de oxigen. Din acest motiv, soluţia în care se adaugă permanganatul de potasiu nu trebuie să depăşească 60-70°C, iar titrarea trebuie executată încet şi sub agitare continuă.

De altfel, ridicarea temperaturii peste 70-80°C, poate conduce şi la descompunerea acidului oxalic, conform ecuaţiei:

$$H_2C_2O_4 \longrightarrow CO_2 + CO + H_2O$$

Pentru calcularea titrului soluţiei de permanganat de potasiu se are în vedere faptul că un echivalent gram de acid oxalic cristalizat cu două molecule de apă (63,034 g) reacţionează cu un echivalent gram de permanganat de potasiu (31,606 g). Cantitatea "m" de acid oxalic cântărit pentru a stabili titrul soluţiei de permanganat de potasiu 0,1 n va reacţiona cu "x" grame de $KMnO_4$:

$$x = \frac{31,606 \cdot m}{63,034}$$

Cum cele x g de permanganat de potasiu sunt cuprinse în V_1 ml soluţie de permanganat de potasiu 0,1 n cu care s-a titrat, titrul soluţiei va fi dat de:

$$T = \frac{x \text{ g } KMnO_4}{V_1 \text{ cm}^3}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

9.5.2. Determinarea fierului din sărurile de fier(II)

Folosind drept agent oxidant soluţie de permanganat de potasiu o,1 n (cu titrul cunoscut din determinarea anterioară), se poate determina cantitatea de fier existentă într-o probă a unei sări de fier(II).

Proba ce urmează a fi supusă analizei se diluează iniţial cu 5o-6o ml apă distilată, spălând totodată pereţii paharului conic, după care se acidulează cu 2o-3o ml soluţie de acid sulfuric 2o%. Soluţia astfel pregătită se titrează cu soluţia decinormală de permanganat de potasiu (cu titrul cunoscut, T). Adăugarea soluţiei de permanganat de potasiu se face în picătură şi sub agitare continuă până la persistenţă a culorii roz. Dozarea executată are la bază reacţia:

$$2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Din reacţia de mai sus rezultă că un echivalent de permanganat de potasiu (31,606 g) reacţionează cu un echivalent de fier. Cum fierul(II) se oxidează la fier(III), echivalentul acestuia va fi 55,84 ($A_{Fe}/1$).

Cunoscând titrul soluţiei de permanganat de potasiu, T, şi determinând volumul V_2 al soluţiei de permanganat de potasiu o,1 n folosit la titrare, se determină cantitatea de fier din probă:

$$31,606 \text{ g } KMnO_4 \ldots\ldots 55,84 \text{ g Fe}$$

$$V_2 \text{ ml } T_g/\text{ml} \quad \ldots\ldots y \text{ g Fe}$$

Deci:

$$\text{cantitatea de fier din probă} = \frac{V_2 \cdot T \cdot 55,84}{31,606}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Potenţialele standard de oxido-reducere pentru ioni în soluţii apoase de concentraţie 1 M la 25°C

Anexa 1

	(Volţi) Potenţial standard de reducere	Reacţia redox	(Volţi) Potenţial standard de oxidare	
Agenţi reducători foarte puternici	-3,00	$Li == e^- + Li^+$	3,00	Agenţi oxidanţi foarte slabi
	-2,92	$K == e^- + K^+$	2,92	
	-2,90	$Ba == 2e^- + Ba^{2+}$	2,90	
	-2,87	$Ca == 2e^- + Ca^{2+}$	2,87	
	-2,71	$Na == e^- + Na^+$	2,71	
	-2,37	$Mg == 2e^- + Mg^{2+}$	2,37	
	-1,66	$Al == 3e^- + Al^{3+}$	1,66	
	-1,18	$Mn == 2e^- + Mn^{2+}$	1,18	
	-0,83	$H_2(g) + 2OH^- == 2e^- + 2H_2O$	0,83	
	-0,76	$Zn == 2e^- + Zn^{2+}$	0,76	
	-0,74	$Cr == 3e^- + Cr^{3+}$	0,74	
	-0,44	$Fe == 2e^- + Fe^{2+}$	0,44	
	-0,40	$Cd == 2e^- + Cd^{2+}$	0,40	
	-0,28	$Co == 2e^- + Co^{2+}$	0,28	
	-0,25	$Ni == 2e^- + Ni^{2+}$	0,25	
	-0,14	$Sn == 2e^- + Sn^{2+}$	0,14	
	-0,13	$Pb == 2e^- + Pb^{2+}$	0,13	
	0,00	$H_2(g) == 2e^- + 2H^+$	0,00	
	+0,15	$Sn^{2+} == 2e^- + Sn^{4+}$	-0,15	
	0,15	$Cu^+ == e^- + Cu^{2+}$	-0,15	
	0,17	$SO_2(g) + 2H_2O == 2e^- + SO_4^{2-} + 4H^+$	-0,17	
	0,34	$Cu == 2e^- + Cu^{2+}$	-0,34	
	0,40	$2HO^- == 1/2O_2 + H_2O + 2e^-$	-0,40	
	0,52	$Cu == e^- + Cu^+$	-0,52	
	0,53	$2I^- == 2e^- + I_2$	-0,53	

Creşte caracterul reducător

Creşte caracterul oxidant

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

	0,68	$H_2O_2 == 2e^- + O_2(g) + 2H^+$	-0,68
↑	0,77	$Fe^{2+} == e^- + Fe^{3+}$	-0,77
	0,78	$NO_2(g) + H_2O == e^- + NO_3^- + 2H^+$	-0,78
	0,79	$2Hg == Hg_2^{2+} + 2e^-$	-0,79
	0,80	$Ag == e^- + Ag^+$	-0,80
	0,815	$H_2O == 2e^- + 1/2O_2(g) + 2H^+$	-0,815
	0,854	$Hg == 2e^- + Hg^{2+}$	-0,854
	0,96	$NO(g) + 2H_2O == 3e^- + NO_3^- + 4H^+$	-0,96
	1,06	$2Br == 2e^- + Br_2(l)$	-1,06
	1,23	$2H_2O == 4e^- + O_2(g) + 4H^+$	-1,23
	1,28	$Mn^{2+} + 2H_2O == 2e^- + MnO_2 + 4H^+$	-1,28
	1,33	$2Cr^{3+} + 7H_2O == 6e^- + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	-1,33
	1,36	$2Cl^- == 2e^- + Cl_2(g)$	-1,36
	1,52	$Mn^{2+} + 4H_2O == 5e^- + MnO_4^- + 8H^+$	-1,52
	1,61	$Ce^{3+} == e^- + Ce^{4+}$	-1,61
	1,68	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- == PbSO_4 + 2H_2O$	-1,68
Agenţi reducători foarte slabi	1,77	$2H_2O == 2e^- + H_2O_2 + 2H^+$	-1,77
	2,87	$2F == 2e^- + F_2(g)$	-2,87

Agenţi oxidanţi foarte puternici

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1o. DETERMINAREA ULTRASONICA A CONCENTRATIEI SOLUTIILOR

Accesibilitatea şi precizia măsurării vitezei de propagare a undelor ultrasonice în diferite medii elastice au făcut din aceasta o metodă de cercetare a constituţiei lichidelor.

Măsurătorile efectuate pentru viteza de propagare a undelor ultrasonice în diferite medii elastice au scos în evidenţă că aceasta variază în limite destul de largi în funcţie de natura chimică a mediului elastic respectiv.

Mai mult, o serie de studii au scos în evidenţă o serie de regularităţi care au permis stabilirea unor interdependenţe între valoarea vitezei de propagare a undelor ultrasonice şi o serie de parametri specifici naturii combinaţiei chimice care formează mediul elastic respectiv.

Lucrarea de faţă are la bază cercetările privind variaţia vitezei de propagare a undelor ultrasonice într-o serie de soluţii de electroliţi cât şi de neelectroliţi. S-au luat în considerare rezultatele care indică o anumită variaţie a vitezei de propagare a undelor ultrasonice cu concentraţia acestor soluţii ceea ce poate sta la baza stabilirii cu precizie şi operativitate a concentraţiei unei soluţii, cât şi a naturii acesteia.

Pentru determinarea vitezei de propagare a undelor ultrasonice s-a avut în vedere o metodă optică, metoda difracţiei.

O undă ultrasonoră longitudinală care se propagă într-un lichid provoacă comprimări şi dilatări periodice ale lichidului. Densitatea lichidului variază şi ea periodic, deci şi indicele de refracţie a luminii. Se formează astfel o reţea de difracţie spaţială, comprimările corespunzând regiunilor opace, iar dilatările, regiunilor transparente dintr-o reţea de difracţie obişnuită.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

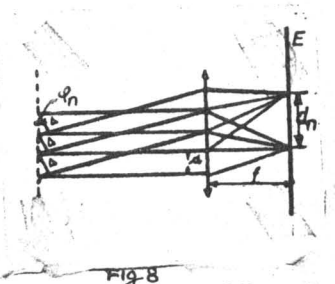


Fig 8

Constanta acestei reţele este egală cu lungimea de undă λ a ultrasunetului.

Stiind din optică că diferenţa de drum dintre două raze difractate vecine este:

$$\Lambda = a.\sin\varphi_n$$

şi că pentru:

$$\Lambda = n\,\lambda = a.\sin\varphi_n$$

se obţin maxime de difracţie, putem scrie:

$$\Lambda.\sin\varphi_n = n\,\lambda$$

Deoarece $d_n \ll f$ putem introduce aproximaţiile:

$$\sin\varphi_n \quad tg\varphi_n = \frac{d_n}{f}$$

astfel putem scrie:

$$\Lambda.\frac{d_n}{f} = n.\lambda$$

este dat de relaţia:

$$\Lambda = \frac{c}{\upsilon}$$

în care: c este viteza ultrasunetului;

υ este frecvenţa ultrasunetului

$$c = \frac{n.\lambda.f.\upsilon}{d_n}$$

Mărimile necesare determinării vitezei sunt: d_n care se măsoară pentru diferite ordine "n" de difracţie, distanţa focală f, lungimea de undă a luminii şi frecvenţa ultrasunetului υ, care se cunosc

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

(fiind prezentate în datele tehnice ale instalaţiei existente la aparat). Scheme de principiu a instalaţiei este dată mai jos.

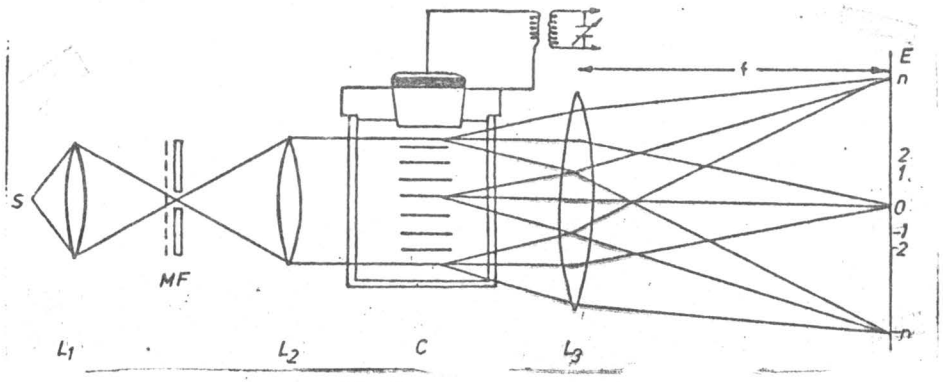


Fig 9

Lumina provenită de la sursa S (o lampă cu vapori de mercur) cade pe o lentilă condensor L_1. După ce trece prin filtrul F, lumina formează o imagine punctiformă a sursei. In locul în care se formează această imagine se pune o fantă F_1 care se găseşte în planul focal al lentilei convergente L_2. Se formează astfel un fascicul paralel de lumină monocromatică, ce străbate cuva cu lichidul de cercetat.

In aceasta se propagă (perpendicular pe fasciculul luminos) unde ultrasonore longitudinale, generate de un cristal de cuarţ C, alimentat de un generator de înaltă frecvenţă.

Pe ecranul E, situat în planul focal al lentilei convergente L_3, se formează imaginea spectrului de difracţie. Folosind metoda fotografică, în sensul că în planul focal se aşează o peliculă sensibilă, se fotografiază imaginea de difracţie şi apoi, cu ajutorul unui microfotometru, se măsoară distanţa dintre maxime. O determinare mai operativă (care se aplică în lucrarea de faţă) foloseşte un ecran cu şurub micrometric.

Cunoscând distanţa focală f a lentilei L_3, frecvenţa ultrasunetului υ, lungimea de undă λ a radiaţiei monocromatice şi determinând d_n, se poate calcula viteza de propagare a undelor ultrasonice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Parte experimentală

Se vor prepara câte 200 g soluţii de concentraţie 3, 6, 9, 12, 15% clorură de potasiu. Acestor soluţii cât şi apei li se vor măsura vitezele de propagare a undelor ultrasonice (la aceeaşi temperatură, temperatura camerei).

Se va trasa graficul variaţiei vitezei de propagare (m/s) în funcţie de concentraţie.

Pe baza acestor curbe etalon se va stabili concentraţia unei alte soluţii de clorură de potasiu de concentraţie necunoscută şi primită ca probă.

Pentru măsurarea vitezei de propagare a undelor ultrasonice se vor respecta instrucţiunile de folosire ale acestui aparat complex, format din:

- instalaţie optică;
- alimentator de curent continuu stabilizat;
- oscilator cu cuplaj electronic care acoperă o gamă de frecvenţe de la 1-48 MHz, cu ajutorul căruia se excită un piezocuarţ cu frecvenţa fundamentală de 13,6 MHz. Cuplajul cu piezocuarţul se face inductiv, iar legătura dintre amplificatorul de putere şi piezocristalul de cuarţ se face printr-un cablu coaxial de înaltă frecvenţă cu impedanţa de 75 ohmi. Electrodul central al acestuia se aplică pe faţa argintată superioară a piezocristalului. Ghidul transmiţător al undelor ultrasonice (rezultate prin excitarea cuarţului) în cuva de sticlă optică, un trunchi de con de cuarţ, este argintat pe suprafaţa laterală şi pe suprafaţa superioară permiţând alimentarea feţei inferioare a piezocuarţului de la electrodul exterior al cablului coaxial.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

11. AMALGAME

Aliajele sunt sisteme intermetalice cu multiple întrebuinţări în practică. Se obţin, datorită unei proprietăţi a metalelor de a se dizolva unele în altele. Procesul de dizolvare are loc prin topirea lor concomitentă. La răcire, în funcţie de natura metalelor şi respectiv de proprietăţile acestora, pot rezulta sisteme omogene (materialele sunt complet miscibile unele în altele, cum sunt: soluţiile solide Cu-Ag, Cu-Ni, Na-K etc.), combinaţii intermetalice sau sisteme eterogene (metale parţial solubile unele în altele în stare solidă, ca de exemplu: eutecticele Bi-Cd, Sn-Pb etc.) şi faze intermetalice - alamele Cu-Sn, bronzurile Cu-Pb.

Aliajele mercurului cu metale se numesc amalgame. Amalgamele se pot prepara prin mai multe metode:

- combinarea directă;
- reacţia dintre o sare a metalului şi amalgamul unui metal alcalin, respectiv un amalgam de sodiu;
- electroliza soluţiei sării metalului respectiv, folosind drept anod mercurul.

11.1. Prepararea amalgamului de sodiu prin combinarea directă a celor două metale

Se cântăreşte într-un creuzet, sub ulei de parafină, 0,1 g sodiu, curăţat anterior de stratul de peroxid. Creuzetul se încălzeşte pe o sită de azbest, cu o flacără mică, până când, cu baghetă perfect uscată constatăm topirea metalului. Se stinge flacăra şi se adaugă treptat cantitatea de mercur necesară formării amalgamului solid (0,35 g). Amalgamul format se separă prin decantarea uleiului de parafină. Amalgamul separat se spală cu puţin petrosin şi apoi se usucă pe hârtie de filtru, după care se împarte în trei părţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

O parte se va folosi pentru determinarea procentului de sodiu din amalgam, iar celelalte două părţi pentru obţinerea amalgamului de bariu şi amalgamului de amoniu.

11.2. Prepararea amalgamului de bariu şi amoniu prin reacţia de substituţie

Pentru prepararea acestor amalgame se foloseşte amalgamul de sodiu preparat în experienţa anterioară.

Formarea amalgamelor de bariu şi amoniu se face prin adăugarea amalgamului de sodiu peste soluţiile concentrate de clorură de bariu şi clorură de amoniu. Reacţiile se execută în eprubete, în urma reacţiilor de substituţie obţinându-se amalgamele respective, de bariu - de culoare cenuşie şi de amoniu - cu aspect buretos.

Din aceste amalgame mercurul se poate recupera prin hidroliza lor cu apă.

$$Ba_xHg_y + 2xH_2O \longrightarrow xBa(OH)_2 + yHg + xH_2$$
$$(NH_4)_xHg_y + xH_2O \longrightarrow xNH_4OH + yHg + x/2H_2$$
$$xNH_4OH \rightleftharpoons xNH_3 + xH_2O$$

după care se adună mercurul într-un vas special pentru resturi.

11.3. Prepararea electrolitică a amalgamului de bariu

Se foloseşte o celulă electrolitică cu catod de mercur şi anod de grafit. Drept electrolit se foloseşte în cazul de faţă soluţie saturată de clorură de bariu. Se depune amalgamul de bariu buretos, care treptat, în contact cu soluţia apoasă, suferă o reacţie de hidroliză. Hidroxidul de bariu format este pus în evidenţă cu o soluţie alcoolică de fenolftaleină.

11.4. Determinarea conţinutului amalgamului

Cantitatea de sodiu prezentă în amalgam se poate determina, bazându-ne pe proprietatea amalgamului de sodiu de a reacţiona cu apa, formând hidroxid de sodiu, mercur şi hidrogen, conform ecuaţiei:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Na_xHg_y + xH_2O \longrightarrow xNaOH + yHg + x/2H_2$$

Cantitatea de hidroxid de sodiu rezultată se determină prin titrarea soluţiei respective cu o soluţie de acid clorhidric o,1 n (al cărui titru este indicat pe sticla de reactiv), în prezenţă de fenolftaleină. Din cantitatea de acid clorhidric o,1 n folosită pentru titrare, se calculează cantitatea de hidroxid de sodiu rezultată la hidroliză (v.cap.soluţii).

Dacă se cunoaşte cantitatea de hidroxid de sodiu rezultată şi cantitatea de amalgam care este supusă hidrolizei, se poate determina procentul de sodiu din amalgamul preparat.

Mod de lucru

Intr-un pahar conic, Erlenmeyer, de 2oo ml, se cântăreşte cu precizie (la balanţa analitică) o probă de amalgam (în jur de o,1 g). Se adaugă apoi, spălând pereţii paharului, circa 4o-5o ml apă distilată. La terminarea reacţiei de hidroliză, soluţia se titrează cu acid clorhidric o,1 n în prezenţă de fenolftaleină. Titrarea se consideră terminată când culoarea soluţiei a virat de la roşu la incolor (v.cap.soluţii).

Cantitatea de sodiu din amalgam se calculează ştiind că:

36,5 g HCl neutralizată . . . 4o g NaOH

$V_{HCl} \cdot T$ . . . x

4o g NaOH conţin . . . 23 g Na

x g NaOH conţin . . . y

$$y = \frac{x.23}{4o} \quad \text{unde } x = 4o.V_{HCl}.T/36,5$$

Se raportează cantitatea de sodiu la loo g aliaj.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

12. COMBINATII COMPLEXE

Combinaţiile complexe, cunoscute şi sub denumirea de compuşi de coordinaţie sau simplu complecşi, sunt în general, combinaţii care conţin un atom sau un ion central, de obicei un metal, înconjurat de un număr mare de ioni sau molecule neutre, denumite liganzi. In funcţie de suma sarcinilor ionului central şi a grupărilor care-l înconjoară, combinaţia complexă poate fi un cation, un anion sau o moleculă.neutră. Aceste combinaţii tind să-şi menţină identitatea chiar în soluţie, deşi în unele cazuri pot apare disocieri ale acesteia.

Combinaţiile complexe stau la baza unor procese biologice ca şi a unor reacţii catalitice având totodată un rol deosebit de important în dezvoltarea metodelor de analiză calitativă şi cantitativă.

Complecşii metalelor tranziţionale formează sisteme catalitice foarte utilizate în industria chimică de sinteză.

Formarea acestor combinaţii şi proprietăţile lor fundamentale s-au dezvoltat în cadrul teoriilor generale ale interacţiunii chimice.

Structura unei combinaţii complexe este bine definită atunci când sunt cunoscute numărul de coordinaţie al ionului metalic central, stereochimia moleculei sau ionului complex, conformaţia ei şi natura legăturii metal-ligand.

Obţinerea combinaţiilor complexe poate fi făcută prin:

- reacţia directă dintre sarea metalului şi ligand;

- substituirea parţială sau totală a liganzilor din sfera de coordinaţie a unei combinaţii complexe;

- substituirea ionilor necoordinaţi (din sfera de ionizare).

In lucrarea de faţă se va utiliza pentru obţinerea unor combinaţii complexe din clasa aminelor, prima metodă de obţinere, deci reacţia directă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In urma interacţiei dintre o sare a cobaltului divalent şi o amină, în prezenţa unui agent oxidant, se poate obţine, în funcţie de condiţiile de reacţie, o hexa-, penta-, tetra- şi respectiv triamină:

$$CoX_2 + nL \xrightarrow[\text{oxidant}]{X^-} \begin{matrix} [CoL_6]X_3 \\ [CoL_5X]X_2 \\ [CoL_4X_2]X \end{matrix}$$

Interacţiunile dintre ionul complex format şi mediul de reacţie sunt evitate prin folosirea soluţiilor concentrate de săruri ale metalelor, în sintezele respective.

Temperatura de reacţie trebuie astfel aleasă încât să asigure atât deplasarea echilibrului de reacţie în sensul formării combinaţiei complexe cât şi stabilitatea termică a combinaţiei complexe formată.

In unele cazuri, deplasarea echilibrului de reacţie, în sensul formării unei anumite combinaţii complexe, impune realizarea unui pH al mediului de reacţie.

Realizarea şi stabilizarea ionului metalic într-o anumită stare de oxidare, impune alegerea unui anumit mediu de reacţie inert, oxidant sau reducător.

Obţinerea hexaminelor, respectiv stabilizarea în sistemul ion metalic - amină a 6 legături metal-azot, este dependentă atât de natura ionului metalic, a ligandului, cât şi de condiţiile de reacţie.

De menţionat este faptul că în cazul în care ligandul este amoniacul, reacţia nu conduce la produşi puri. Pentru îndepărtarea produşilor secundari, reacţia se efectuează în anumite condiţii experimentale (prezenţă de catalizatori, exces de amoniac).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. Clorura hexaminei de cobalt(III) - $[Co(NH_3)_6]Cl_3$

La soluţia obţinută prin dizolvarea a 2,5 g $CoCl_2.6H_2O$ în cantitatea minimă de apă, se adaugă o soluţie tampon, obţinută prin dizolvarea a 1,5 g NH_4Cl în 10 ml soluţie de amoniac 25%. Peste amestecul astfel obţinut se adaugă 0,5 g cărbune activ fin mojarat.

Amestecul de reacţie de culoare brună se răceşte la gheaţă şi se tratează treptat (în picătură) cu 2 ml de perhidrol. Se menţine în continuare la rece circa 15 minute pentru terminarea procesului de oxidare. Excesul de perhidrol se elimină printr-o încălzire ulterioară a soluţiei pe baia de apă (până când nu se mai degajă bule de oxigen). Soluţia astfel obţinută se neutralizează cu acid clorhidric diluat, până la pH = 7. Este necesar un control riguros al pH-ului mediului de reacţie pentru a evita formarea pentaminei, conform ecuaţiei:

$$[Co(NH_3)_6]Cl_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + NH_3$$

care în mediu acid este deplasată spre dreapta.

După răcirea masei de reacţie, aceasta se filtrează pe o pâlnie obişnuită folosind hârtie de filtru cu pori mici. Pe filtru rămâne hexamina impurificată cu cărbune, iar în filtrat trec produşii secundari ai reacţiei (în general compuşi polinucleari ai Co(III)).

Separarea hexaminei de pe cărbune se face prin tratarea reziduului de pe pâlnie cu 5 ml apă fierbinte acidulată cu o picătură de acid clorhidric 1:1. Spălarea se repetă de câteva ori cu cantităţi mici de apă pentru a nu dilua soluţia prea mult. Soluţia astfel obţinută, conţinând hexamina de cobalt, se răceşte puternic (la gheaţă) până când începe cristalizarea hexaminei (apariţia unei tulbureli).

Se filtrează hexamina obţinută pe pâlnie Büchner şi se spală cu alcool. Hexamina astfel obţinută este impurificată în special cu pentamină pentru îndepărtarea căreia este necesară o recristalizare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

In acest sens se dizolvă cristalele obţinute în cantitatea minimă de apă la 80°C (1 g sare se dizolvă în 2o ml apă). Soluţie caldă se filtrează pentru a separa reziduile insolubile. Filtratul se răceşte până în momentul în care apar primele cristale. Prin răcirea soluţiei se formează precipitatul de culoare galben-orange de hexamină. Se filtrează pe pâlnie Büchner, pe care se şi spală cu alcool.

2. Clorura hexaminei de nichel(II) - $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$

Se dizolvă 1 g clorură de nichel în cantitatea minimă de apă, apoi se adaugă peste această soluţie o soluţie tampon obţinută prin dizolvarea a 2,5 g NH_4Cl în 15 ml soluţie de amoniac 25%. Precipitatul de culoare violet deschis ce se formează, se spală de 2-3 ori prin decantare cu soluţie slab amoniacală după care se filtrează pe pâlnie Büchner şi se spală cu alcool.

3. Clorura cloropentaminei de cobalt(III) - $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$

La o soluţie conţinând 2,5 g $CoCl_2.6H_2O$ dizolvate în cantitatea minimă de apă se adaugă o soluţie obţinută prin dizolvarea a 5 g NH_4Cl în 2o ml soluţie de amoniac 25%. Amestecul de reacţie se răceşte la gheaţă şi se adaugă treptat 2 ml perhidrol lăsându-l 15-2o de minute la rece.

După ce oxidarea este completă (se formează o masă brună), se elimină excesul de perhidrol prin încălzirea soluţiei pe baie de apă până nu se mai degajă bule de oxigen. Se răceşte şi se neutralizează soluţia cu acid clorhidric concentrat (se va controla pH-ul soluţiei) apoi se mai adaugă un exces de acid clorhidric concentrat până la pH = 5. Soluţia acidulată, de culoare violetă, se încălzeşte pe baie de apă până la depunerea unui precipitat de culoare violetă. Pentru depunerea totală a pentaminei, masa de reacţie se răceşte la gheaţă. Se filtrează pe pâlnie Büchner şi se spală cu puţină apă rece. Se prezintă sub formă de cristale violet-purpurii, cu solubilitate redusă în apă.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Recristalizarea sării se face din soluţie apoasă amoniacală. In acest scop se dizolvă pentamina în amoniac 25% rece, apoi soluţia se încălzeşte până la circa 40-50°C şi se filtrează fierbinte. Filtratul cald se acidulează cu acid clorhidric concentrat, până la neutralizare, apoi se adaugă un mic exces de acid şi se aduce la fierbere. Precipitarea şi filtrarea cloropentaminei se face similar metodei arătate mai sus.

Se usucă în etuvă şi se cântăreşte calculând randamentul de reacţie. Formarea cloropentaminei de Co(III) se presupune că rezultă în urma reacţiilor:

$$CoCl_2 + NH_4Cl + 3NH_3 + 3H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5OH_2](OH)_2 + 3HCl$$

$$[Co(NH_3)_5OH_2](OH)_2 \xrightarrow[OH^-]{H_2O_2} [Co(NH_3)_5OH_2](OH)_3 + H_2O$$

$$[Co(NH_3)_5OH_2](OH)_3 \xrightarrow[\text{la rece}]{+ HCl\ (pH=7)} [Co(NH_3)_5OH_2]Cl_3 + 3H_2O$$

$$[Co(NH_3)_5OH_2]Cl_3 \xrightarrow[\text{la cald}]{HCl\ exces} [Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + H_2O$$

In prezenţa amestecului tampon de NH_4OH şi NH_4Cl se formează în prima etapă hidroxidul acvopentaminei de Co(II) care în prezenţa perhidrolului este oxidat la produsul similar al Co(III) (de culoare brună). Hidroxidul este neutralizat cu acid clorhidric formându-se clorura acvopentaminei, iar în prezenţa excesului de acid şi la cald, are loc intrarea clorului în sfera de coordinare, formându-se cloropentamina.

4. Hexanitrocobaltiatul(III) de sodiu - $Na_3[Co(NO_2)_6].H_2O$

Alături de combinaţiile complexe de tip cationic, din cadrul cărora au fost obţinute aminele cobaltului (hexamina şi pentamina) şi a nichelului, un rol important îl au şi combinaţiile complexe de tip anionic.

Cele mai multe combinaţii complexe de acest tip conţin un ion metalic central: Co(III), Cr(III), Fe(III) şi aparţin următoarelor tipuri generale: $M^I_3[M^{III}X_6]$ respectiv $M^I_3[M^{III}Y_3]$, unde X este un

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ligand anionic monodentat, iar Y un ligand anionic bidentat. Din acest tip de combinaţii complexe se va prepara hexanitrocobaltiatul (III) de sodiu - $Na_3[Co(NO_2)_6].H_2O$, complex folosit în chimia analitică pentru identificarea ionului de potasiu.

- Metoda oxidării cu aer

Se dizolvă la cald 9 g azotit de sodiu în cantitatea minimă de apă şi la soluţia încălzită la 40-50°C se adaugă 3 g azotat de cobalt hexahidratat. Sub agitare continuă se adaugă 3 ml soluţie 50% de acid acetic. Această ultimă operaţie se execută la nişă. După ce încetează degajarea de gaz (oxizi de azot), se trece prin soluţie timp de 30 de minute un curent de aer.

Soluţia se răceşte şi se adaugă alcool etilic 96% până la precipitarea completă a complexului. Se filtrează pe pâlnie Büchner şi se spală de 2-3 ori cu alcool etilic după care se usucă la aer.

- Metoda oxidării cu perhidrol

Se dizolvă la cald 3 g de azotit de sodiu în cantitatea minimă de apă şi la soluţia încălzită la 40-50°C se adaugă 1 g de azotat de cobalt şi 1 ml soluţie de acid acetic 50%, sub agitare.

Soluţia se răceşte pe baia de gheaţă, după care se adaugă 1 ml de perhidrol. După 5 minute se elimină excesul de perhidrol încălzind soluţia pe baia de apă. Din nou se răceşte soluţia pe baia de gheaţă, după care se adaugă alcool etilic pentru precipitarea hexanitrocobaltiatului(III) de sodiu.

Formarea hexanitrocobaltiatului se atribuie următoarelor reacţii:

$$Co(NO_3)_2 + NaNO_2 = Co(NO_2)_2 + 2NaNO_3$$

$$NaNO_2 + CH_3COOH = HNO_2 + CH_3COONa$$

$$Co(NO_2)_2 + 2HNO_2 \rightleftharpoons Co(NO_2)_3 + NO + H_2O$$

$$Co(NO_2)_3 + 3NaNO_2 = Na_3[Co(NO_2)_6]$$

Perhidrolul şi oxigenul din aer au rolul important în accelerarea procesului de oxidare al azotitului de cobalt(II). Oxidul de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

azot apărut în urma reducerii acidului azotos este oxidat de H_2O_2 sau oxigenul din aer la dioxidul de azot care acţionează în continuare ca agent oxidant. Evident, apa oxigenată acţionează oxidant şi direct asupra azotitului de cobalt(II).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

13. OBTINEREA UNOR COMPUSI DE Cu(I)

13.1. Obţinerea clorurii de Cu(I)

Metoda are la bază reducerea Cu(II) din sulfatul de cupru de către cuprul metalic în prezenţă de clorură de sodiu, conform ecuaţiei:

$$CuSO_4 + 2NaCl + Cu = 2CuCl + Na_2SO_4$$

Reacţia se execută într-un balon cu supapă Bunsen, în care se încălzesc 2o-25 minute 2,5 g $CuSO_4.5H_2O$ cu 1 g de cupru şpan şi 5 g clorură de sodiu în 25 ml apă. Masa de reacţie obţinută se filtrează rapid, filtratul fiind prins în 2o-25 ml soluţie de acid acetic 2-3%, în care apar cristalele albe de clorură de Cu(I).

Cristalele tetraedrice de CuCl, stabile în soluţie de acid acetic, se filtrează pe pâlnie Büchner, pe care se spală cu alcool şi eter după care se usucă la etuvă.

13.2. Prepararea oxidului de Cu(I)

Metoda are la bază reducerea sărurilor de Cu(II) în mediu bazic cu reducători organici.

Astfel, într-un pahar Berzelius se amestecă 25 ml soluţia I şi 25 ml soluţia II (din care se compune soluţia Fehling) cu un volum de 4o ml glucoză 1% şi se încălzeşte la fierbere.

Se formează un precipitat roşu de Cu_2O în urma reducerii Cu(II) la Cu(I) (de către glucoză) conform ecuaţiei:

$$CH_2OH(CHOH)_4CHO + 2Cu(OH)_2 = CH_2OH(CHOH)_4COOH + Cu_2O + 2H_2O$$

Oxidul de Cu(I) format se filtrează pe pâlnie Büchner, se spală cu apă, alcool şi eter.

Soluţia I : 3,46 g $CuSO_4.5H_2O$ în 5o ml apă;

Soluţia II: 5,2 g NaOH şi 17,3 g tartrat de Na şi K în 5o ml apă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

BIBLIOGRAFIE

1. A.Antoniu, E.Cristurean, D.Marinescu, N.Vlădescu, M.Teodorescu - Caiet de lucrări practice de chimie anorganică (Metale) vol.I şi II
2. M.Brezeanu, M.Teodorescu, D.Marinescu - Lucrări practice de combinaţii complexe, Centrul de Multiplicare al I.P.B., 1976
3. D.Negoiu - Tratat de chimie anorganică, vol.I şi II, Ed.Tehnică, Bucureşti, 1972
4. B.Nekrasov - Textbook of General Chemistry, Moscow, 1969
5. S.Pece - Tehnica securităţii muncii în laboratoarele de chimie, Bucureşti, 1981
6. N.Popa - Lucrări practice de chimie, Centrul de Multiplicare al Universităţii Bucureşti, 1986
7. N.Popa - Curs Chimie, Centrul de Multimplicare al Universităţii Bucureşti, 1969
8. N.Popa - Teză de doctorat, Bucureşti, 198o
9. R.Ripan, I.Ceteanu - Lucrări practice de chimie anorganică, E.D.P., Bucureşti, 1967

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 290/1996 la
Tipodrafia Editurii Universităţii din Bucureşti

VERIFICAT 2017

VERIFICAT 2007

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREŞTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN - 973 - 575 - 120 - 8

Lei 4300

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro